

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CN00059	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04811	国際出願日 (日.月.年) 18.07.00	優先日 (日.月.年) 26.07.99
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 10/00, C08F 290/04, C08L 101/00, // (C08L 101/00, C08L 55:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 10/00-10/14, C08F 110/00-110/14, C08F 210/00-210/18, C08F 290/00-290/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 727446, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 21. 8月. 1996 (21. 08. 96), 明細書全体 &WO, 95/11931, A1&US, 5955557, A	1-11
PX	JP, 2000-38418, A (出光石油化学株式会社) 8. 2月. 2000 (08. 02. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 10. 00

国際調査報告の発送日

17. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 1 1 - 3 4 9 6 3 4, A (三菱化学株式会社) 2 1 . 1 2 月 . 1 9 9 9 (2 1 . 1 2 . 9 9), 特許請求の範囲, 0 0 0 1 段落 (ファミリーなし)	1, 4-21
X	J P, 5 - 3 2 0 2 6 0, A (出光興産株式会社) 3 . 1 2 月 . 1 9 9 3 (0 3 . 1 2 . 9 3), 特許請求の範囲, 0 0 0 1 段落 (ファミリーなし)	1, 4-21
A	J P, 1 - 2 0 7 2 4 8, A (出光興産株式会社) 2 1 . 8 月 . 1 9 8 9 (2 1 . 0 8 . 8 9), 特許請求の範囲, 2 頁左上欄 4 - 1 3 行 (ファミリーなし)	1-21
A	J P, 5 - 4 3 6 1 9, A (昭和電工株式会社) 2 3 . 2 月 . 1 9 9 3 (2 3 . 0 2 . 9 3), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	E P, 6 7 6 4 2 1, A 1 (BP Chemicals Limited) 1 1 . 1 0 月 . 1 9 9 5 (1 1 . 1 0 . 9 5), 特許請求の範囲 & J P, 8 - 4 8 7 1 1, A & C A, 2 1 4 6 2 0 5, A	1-11
A	W O, 9 4 / 0 7 9 3 0, A 1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 1 4 . 4 月 . 1 9 9 4 (1 4 . 0 4 . 9 4), 特許請求の範囲 & A U, 9 3 4 9 2 8 9, A & E P, 6 6 2 9 8 0, A 1 & J P, 8 - 5 0 2 3 0 3, A	1-21

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PARENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 01 November 2000 (01.11.00)	
Applicant's or agent's file reference CN00059	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/04811	International filing date (day/month/year) 18 July 2000 (18.07.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 July 1999 (26.07.99)	11/210543	JP	04 Sept 2000 (04.09.00)
21 Octo 1999 (21.10.99)	11/299006	JP	04 Sept 2000 (04.09.00)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Tessadel PAMPLIEGA <i>Tdp</i></p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

THIS PAGE BLANK (USP 100)

PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/07493
PCT/JP00/04811

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 01 February 2001 (01.02.01)		
Applicant's or agent's file reference CN00059		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/04811	International filing date (day/month/year) 18 July 2000 (18.07.00)	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 01 February 2001 (01.02.01) under No. WO 01/07493

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USFIC)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 March 2001 (29.03.01)	
International application No. PCT/JP00/04811	Applicant's or agent's file reference CN00059
International filing date (day/month/year) 18 July 2000 (18.07.00)	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
Applicant MACHIDA, Shuji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
26 January 2001 (26.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 1 日 (01.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/07493 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 10/00, 290/04, (72) 発明者; および
C08L 101/00 // (C08L 101/00, 55:00) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 町田 修司
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04811 (MACHIDA, Shuji) [JP/JP], 佐藤和夫 (SATO, Kazu) [JP/JP], 巽富美男 (TATSUMI, Tomio) [JP/JP], 後藤康博 (GOTO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP)
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 18 日 (18.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願平11/210543 1999 年 7 月 26 日 (26.07.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
特願平 11/299006 1999 年 10 月 21 日 (21.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BRANCHED OLEFINIC MACROMONOMER, OLEFIN GRAFT COPOLYMER, AND OLEFIN RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: オレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物

(57) Abstract: A branched olefinic macromonomer which is excellent in the ability to compatibilize polyolefin resins and in moldability and satisfies the following (a) and (b): (a) the weight-average molecular weight (Mw) as determined by gel permeation chromatography (GPC) is 400 to 200,000, and (b) the macromonomer has vinyl groups in an amount of 70 mol% or more based on all the unsaturated groups contained in the macromonomer.

(57) 要約:

本発明は、ポリオレフィン樹脂間の相溶化特性及び成形加工特性に優れたオレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物に関するものであり、下記 (a) 及び (b) を満たすオレフィン系分岐状マクロモノマー。

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法より求めた重量平均分子量 (Mw) が 400~200000 である。

(b) マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル % 以上である。

WO 01/07493 A1

THIS PAGE BLANK (USP 10)

明 細 書

オレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体
及びオレフィン系樹脂組成物

技術分野

本発明は、ポリオレフィン樹脂間の相溶化特性及び成形加工特性に優れるオレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリオレフィンとは化学的安定性、成形加工性及び機械的物性に優れた熱可塑性樹脂であり、さらにリサイクル性にも優れている。また、焼却に際しても有害物質を発生しにくい等の優れた特性を有しているため、今後その応用範囲は益々拡大するものと考えられている。将来的には、ポリオレフィン分野においては、これらの優れた特性を生かしつつ更に性能を付与し、種々の用途に対応できるようにすることが要求されるものと予測される。そのためには、ポリオレフィン同士を複合化することが有効な手段であると考えられる。複合化においては、相溶化剤が重要な技術となる。また、より高度な加工特性が要求される分野、例えば、大型ブロー成形、押出発泡成形、シート成形、熱成形の分野においては、更なる成形加工性の改良が望まれる。成形加工性の向上においては、分岐を有するポリオレフィンを溶融流動性を改善するために用いることが考えられる。

ところで、従来技術においては、相溶化剤に適用できる可能性を有しているものとして、プロピレン系マクロモノマーが挙げられる。プロピレン系マクロモノマーに関しては、プロピレン低重合体の製造方法（特開平１－２０７２４８号公報、同５－２５２１５号公報等）やビニリデン型の不

飽和末端を変性し極性基の導入を行う例（特開平8-259582号公報）が開示されているが、前者は4-メチルペンテン-1などの2量体が主生成物であり、重合度が小さいという問題があり、また後者ではビニリデン末端を生成するために共重合性がなくビニル基を導入する必要があり、いずれも相溶化剤等の展開には適さなかった。

一方、ポリオレフィン同士を複合化した例として、グラフト重合体が挙げられる。例えば、グラフト重合体に関しては、特開昭63-230717号公報や特表平8-502308号公報に数例が開示されているが、熔融加工特性、相溶化能は充分ではなかった。

本発明はポリオレフィン樹脂間の相溶化及び成形加工特性に優れる新規なオレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体、さらにはプロピレン系マクロモノマー、プロピレン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記観点から鋭意研究を重ねた結果、特定の一次構造、溶液物性を有する分岐状のオレフィン系マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体、またプロピレン系マクロモノマー、プロピレン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物により、本目的を達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成させたものである。

本発明は、以下のオレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物を提供するものであり（以下、これを「第一発明」とする）、また、以下のプロピレン系マクロモノマー、プロピレン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物（以下、これを「第二発明」とする）を提供するものである。

即ち、第一発明は以下のとおりである。

1. 下記（a）及び（b）を満たすオレフィン系分岐状マクロモノマー。

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法より求めた重量平均分子量 (M_w) が 400~200000 である。

(b) マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル % 以上である。

2. 下記 (ア), (イ) 及び (ウ) のいずれかを満たす上記 1 記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

(ア) マクロモノマーの溶液粘度の温度依存性 (E_2) と、当該マクロモノマーと同一モノマー種、同一化学組成及び同一極限粘度を有する直鎖状重合体の溶液粘度の温度依存性 (E_1) との比 (E_2/E_1) が下記の関係を満たす。

$$1. \quad 0.1 \leq E_2/E_1 \leq 2.5$$

(イ) GPC 法から求めた数平均分子量 (GPC- M_n) と ^{13}C -NMR 測定から求めた数平均分子量 (NMR- M_n) の比が下記の関係を満たす。

$$(\text{GPC}-M_n) / (\text{NMR}-M_n) > 1$$

(ウ) マクロモノマーを構成する単量体が有する α 位及び/又は β 位の置換基以外の分岐を有し、その分岐がマクロモノマー一分子当たり 0.01 個~40 個である。

3. マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンまたはプロピレンと、エチレン、炭素数 4~20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなり、かつプロピレン含有量が 0.1~100 モル % である上記 1 または 2 記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

4. マクロモノマーを構成する単量体がエチレンまたはエチレンと、炭素数 4~20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなり、かつエチレン含有量が 50~99.9 モル % である上記 1 または 2 記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

5. マクロモノマーを構成する単量体がエチレンまたはプロピレンであ

る上記1または2記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

6. メタロセン触媒の存在下、上記1～5のいずれかに記載のオレフィン系分岐状マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選択される一種以上のコモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

7. チーグラ-ナッタ触媒の存在下、上記1～5のいずれかに記載のオレフィン系分岐状マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選択される一種以上のコモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

8. 下記(1)及び/又は(2)を満たす上記6又は7記載のオレフィン系グラフト共重合体。

(1) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5デシリットル/gである。

(2) 上記1～5のいずれかに記載のオレフィン系分岐状マクロモノマーを0.01～70重量%含有する。

9. 熱可塑性樹脂100重量部及び上記6～8のいずれかに記載のオレフィン系グラフト共重合体0.05～70重量部からなるオレフィン系樹脂組成物。

10. 固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度($1/R_1$)が1.0～2.0(1/秒)である上記9記載のオレフィン系樹脂組成物。

11. 上記10における緩和速度($1/R_1$)と上記1～5のいずれかに記載のプロピレン系分岐状マクロモノマーを含まない樹脂組成物の固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度($1/R_1$)₀の比 $[(1/R_1)/(1/R_1)_0]$ が下記の関係を満たす上記9または10記載のオレフィン系樹脂組成物。

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$$

また、第二発明は以下のとおりである。

1. 下記 (a)、(b) 及び (c) を満たすプロピレン系マクロモノマー。

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法より求めた重量平均分子量 (Mw) が 800～500000 である。

(b) マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル % 以上である。

(c) プロピレン含有量が 50～100 モル % である。

2. マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンまたはプロピレンと、エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなる上記 1 記載のプロピレン系マクロモノマー。

3. マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンとエチレンである上記 1 または 2 記載のプロピレン系マクロモノマー。

4. メタロセン触媒の存在下、上記 1～3 のいずれかに記載のプロピレン系マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選択される一種以上のコモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

5. チーグラマー・ナッタ触媒の存在下、上記 1～3 のいずれかに記載のプロピレン系マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選択される一種以上のコモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

6. 上記 1～3 のいずれかに記載のプロピレン系マクロモノマーを 0.01～40 重量 % 含有する上記 4 または 5 記載のオレフィン系グラフト共重合体。

7. 下記 (1) 及び / 又は (2) を満たす上記 4～6 のいずれかに記載のプロピレン系グラフト共重合体。

(1) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5デシリットル/gである。

(2) GPC法により求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が1.5～4.5である。

8. 熱可塑性樹脂100重量部及び上記4～7のいずれかに記載のプロピレン系グラフト共重合体0.05～70重量部からなるオレフィン系樹脂組成物。

9. 固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度 ($1/R_1$) が1.0～2.0 (1/秒) である上記8記載のオレフィン系樹脂組成物。

10. 上記9における緩和速度 ($1/R_1$) と上記4～7のいずれかに記載のプロピレン系グラフト共重合体を含まない樹脂組成物の固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度 ($1/R_1$)。の比 $[(1/R_1)/(1/R_1)_0]$ が下記の関係を満たす上記8または9記載のオレフィン系樹脂組成物。

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$$

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

I. 第一発明

この項において、第一発明を単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明は、前記のようなオレフィン系分岐状マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物である。

以下、本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマー [1]、オレフィン系グラフト共重合体 [2] 及びオレフィン系樹脂組成物 [3] について詳細に説明する。

[1] オレフィン系分岐状マクロモノマー

本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマーは、以下の（a）及び（b）を満たすマクロモノマーである。

（a）GPC法により求めた重量平均分子量（Mw）が400～200000である。

（b）マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が70%以上である。

本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマー（以下、マクロモノマーとも記す）は、分子量が低～中程度であり、側鎖を有しかつ主鎖又は側鎖の末端がビニル基を含有するものである。側鎖を有しかつビニル基を多く含有するので例えば、グラフト反応等に代表される各種の化学反応を有効に行うことができる。また、比較的低分子量から高分子量にわたっているので各種の樹脂相溶化剤の原料としても、成形加工性向上剤としても利用できる。

本発明のマクロモノマーは、GPC法により求めた重量平均分子量（Mw）が400～200000の範囲にあるが、好ましくは500～180000、さらに好ましくは600～150000、より好ましくは700～130000、最も好ましくは900～100000である。400未満ではグラフト体生成用のマクロモノマーとして、相溶化、溶融張力の向上等に十分な効果を上げることはできなくなり、また200000を超えると見かけの末端ビニル量が極端に減少するため、グラフト共重合の効率が低下し好ましくない。

本発明におけるGPC法としては、下記のような測定法方が挙げられる。

測定方法：装置	本体	ウオーターズ	150C
	検出器	RI	
	カラム	TOSO	GMHHR-H (S) HT
溶媒	1, 2, 4-トリクロルベンゼン		
温度	145℃		

流速 1. 0 ml/min

検量線 Universal Calibration

試料濃度 0. 2 %

さらに、本発明においては、マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が100～70%である。好ましくは100～75%、さらに好ましくは100～80%、最も好ましくは100～85%である。70%未満ではグラフト反応の効率が低く、残留マクロモノマーによってグラフト重合体の物性が低下する。

前記の全不飽和基に占めるビニル基の割合とは、下記の(1) $^1\text{H-NMR}$ による方法や(2) IRによる方法により測定される。本発明においてはいずれの方法であってもよい。

(1) $^1\text{H-NMR}$ による方法

$^1\text{H-NMR}$ の測定結果から以下のようにピークをアサインメントした。

- | | |
|----------------------|---------------------|
| 4. 8 ppm～5. 1 ppm | : ビニル基のメチレンプロトン |
| 5. 6 ppm～5. 85 ppm | : ビニル基のメチンプロトン |
| 4 ppm～6 ppmの上記以外のピーク | : その他、ビニリデン基等の不飽和結合 |

全不飽和基に占めるビニル基の割合は、4 ppm～6 ppmのマクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の百分率として算出する。

(2) IRによる方法

プレスシートを作成し、赤外線吸収スペクトル(IR)法により以下の様にして決定する。すなわち、炭素炭素不飽和二重結合は次の3種が考えられ、それぞれのピーク位置と定量値は、以下の式で求められる。

不飽和結合	ピーク位置	計算式
トランス	963 cm ⁻¹	$N_t = 0.083 A_{963} / (\rho \cdot t)$
末端ビニル	907 cm ⁻¹	$N_v = 0.114 A_{907} / (\rho \cdot t)$
ビニリデン	888 cm ⁻¹	$N_{vd} = 0.109 A_{888} / (\rho \cdot t)$

N_t , N_v , N_{vd} : 100炭素当たりのそれぞれの不飽和結合基数を示す。

A : 吸光度

ρ : 樹脂密度 (g / c c)

t : 試料の厚み (mm)

末端ビニル選択性は、 $N_v / (N_t + N_v + N_{vd}) \times 100$ (%) で求められる。

さらに、本発明のマクロモノマーは分岐を有しているが、この「分岐」とは、分岐を有するマクロモノマーと分岐を有しない、いわゆる直鎖状のマクロモノマーの構造上の差に起因するものであれば特に制限はない。構造上の差に起因するものとしては、溶液粘度の温度依存性、末端基、立体規則性、組成比等が挙げられる。より具体的には、以下の(ア)、(イ)又は(ウ)にて特定される「分岐」が挙げられる。本発明においては、いずれであってもよい。

(ア) 溶液粘度の温度依存性から検出される分岐

本発明のマクロモノマーは、「分岐」に関し、以下に述べる<重合体の溶液粘度の温度依存性 (E_1 , E_2) の測定方法>により求めたマクロモノマーの溶液粘度の温度依存性 (E_2) と、当該マクロモノマーと同一モノマー種、同一化学組成及び同一極限粘度を有する直鎖状重合体の溶液粘度の温度依存性 (E_1) との比 (E_2 / E_1) が下記の関係を満たすことが好ましい。

$$1.01 \leq E_2 / E_1 \leq 2.5$$

より好ましくは

$$1. \quad 0.3 \leq E_2 / E_1 \leq 2.5$$

更に好ましくは

$$1. \quad 0.4 \leq E_2 / E_1 \leq 2.5$$

最も好ましくは

$$1. \quad 0.5 \leq E_2 / E_1 \leq 2.5$$

この比が1.01未満では分岐の生成が十分でなく、グラフト反応により得られた重合体が溶融加工性や相溶性に十分な効果を示さない。また、2.5を超える場合は分岐の生成は十分認められるものの、グラフト重合体の力学物性の低下を引き起こし、好ましくない。

次に、＜重合体の溶液粘度の温度依存性 (E_1 , E_2) の測定方法＞について詳しく述べる。すなわち、本発明における (E_1 , E_2) は以下の ①～④に示す方法に従い測定する。

①直鎖状の重合体の調製

前記 E_1 を測定するためのサンプルとして、直鎖状の重合体の調製を行う。本発明のマクロモノマーが単独重合体である場合は、モノマー種及びデカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が同一の直鎖状の単独重合体を用意する。直鎖状の単独重合体としては、一例を挙げれば、次の調製条件で選られた重合体が挙げられる。すなわち、重合触媒として Cp_2ZrCl_2 / メチルアルミノキサン ($Al/Zr \geq 500$ モル比) を用い、トルエン溶媒系でモノマーを重合することによって得られる単独重合体が挙げられる。単独重合体の極限粘度の調節は重合圧力、モノマー濃度、重合温度、触媒量、水素等の一般的に通常用いられる方法により制御すればよい。このようにして得られた直鎖状の単独重合体と後に述べる製造方法により得られる本発明の分岐を有する単独重合体 (マクロモノマー) の極限粘度の差は $\pm 10\%$ 以内である必要がある。

また、本発明のマクロモノマーが共重合体である場合は、モノマー種、

共重合組成、デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が同一の直鎖状の共重合体を用意する。直鎖状の共重合体としては、一例を挙げれば、次の調製条件で得られたものが挙げられる。すなわち、重合触媒として Cp_2ZrCl_2 /メチルアルミノキサン ($Al/Zr \geq 500$ モル比)を用い、トルエン溶媒系で異なる2種類以上のモノマーを共重合することによって得られる共重合体が挙げられる。共重合体の極限粘度の調節はオレフィン濃度、重合圧力、重合温度、触媒量、水素等の一般的に通常用いられる方法により制御すればよい。ここでいう共重合とは異なる2種類以上のモノマーをあらかじめ混合した状態から重合を開始する重合系をいう。このようにして得られた直鎖状の共重合体と後に述べる製造方法により得られる本発明の分岐を有する共重合体(マクロモノマー)の極限粘度の差、及び共重合体組成の差は $\pm 10\%$ 以内である必要がある。なお、前記の直鎖状の単独重合体及び共重合体は、末端ビニルが存在していても存在していなくともよい。

また、前記の直鎖状の単独重合体及び共重合体を得る重合触媒としては、上記の触媒以外に、周期律表第4族の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物からなるチーグラ-ナッタ触媒(特公昭53-3356号公報等)や、マグネシウム化合物とチタン化合物を電子供与体の存在下または不在下で接触して得られる触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる高活性型のチーグラ-ナッタ触媒(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等)等が挙げられる。

前記のチーグラ-ナッタ触媒における周期律表第4族の遷移金属化合物としては、遷移金属ハロゲン化合物が挙げられる。遷移金属ハロゲン化合物としては、チタンのハロゲン化物等が好ましく、特に三塩化チタン等が好適である。この三塩化チタンとしては、四塩化チタンを種々の方法で還元したもの;これらをさらにボールミル処理および/または溶媒洗浄(

例えば不活性溶媒および／または極性化合物含有不活性溶媒を用いる洗浄)して活性化したもの；三塩化チタンまたは三塩化チタン共晶体(例えば、 $TiCl_3 + (1/3) AlCl_3$)をさらにアミン、エーテル、エステル、イオウ、ハロゲンの誘導体、有機もしくは無機の窒素化合物またはリン化合物等と共粉碎処理したもの；エーテル化合物の存在下に液状化した三塩化チタンから析出させて得られるもの；特公昭53-3356号公報に記載される方法により得られたもの等を挙げることができる。

マグネシウム化合物としては、金属マグネシウム、マグネシウムハロゲン化物(塩化マグネシウム等)、マグネシウムアルコキサイド(マグネシウムジエトキサイド等)などが挙げられる。

電子供与体としては、アルコール類(エタノール等)、エステル類(安息香酸エステル等)が挙げられる。触媒の他成分である有機アルミニウム化合物としては、式 AlR_nX_3 (式中、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数6～10のアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは $0 < n \leq 3$ を満たす値である。)で表わされる化合物等が好適である。具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムモノイソブトキサイド、ジエチルアルミニウムモノハイドライド、ジイソブチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることができる。

②試料濃度の決定

前記の調製法により得られた直鎖状の重合体[単独重合体または共重合体]と後に述べる製造方法により得られる本発明のマクロモノマーについて、溶液粘度を測定する際の試料濃度の調整は以下のようにする。すなわ

ち、本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマーと比較試料として上記①にて調製した直鎖状の重合体の濃度は、ある測定温度において相対粘度が3～10の範囲で等しくなるように調節する。相対粘度は±5%の範囲で等しいことが必要である。相対粘度の測定はトリクロロベンゼン（TCB）を溶媒として温度40℃～145℃の範囲で任意に決定した温度で測定する。

③相対粘度の温度依存性の測定

上記②で試料濃度を決定したTCB溶液について、相対粘度を温度を変えて測定する。測定条件は次のように設定する。

- ・ 測定温度範囲 : 40℃から145℃の範囲
- ・ 測定点 : 4点以上で近接する測定点の温度差は少なくとも10℃以上
- ・ 測定温度精度 : 設定温度±0.05℃
- ・ 測定回数 : 各温度で5回以上。最高値、最低値を除きその平均値として示す
- ・ 粘度計 : ウベローデ型
- ・ 溶媒 : TCB

(酸化防止剤としてBHT1000ppm含有)

④評価

X軸に測定温度（絶対温度）の逆数を、相対粘度（ T_1/T_0 、ここで T_1 は、溶液の粘度、 T_0 は溶媒のみの粘度）の対数値または T_1 そのものの対数値をY軸にプロットし、直線回帰して得られた直鎖状の重合体の傾き E_1 、本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマーの傾き E_2 を最小二乗法により決定する。ここで T_1 で表記する場合は当然、ブランク（ T_0 ）の等しい同一の粘度計を用いる。

(イ) GPC法から求めた数平均分子量と ^{13}C -NMR測定から求めた数平均分子量の比から検出される分岐

本発明のマクロモノマーは、GPC法から求めた数平均分子量（GPC-M_n）と¹³C-NMR測定から求めた数平均分子量（NMR-M_n）の比が下記の関係を満たす。

$$(\text{GPC-M}_n) / (\text{NMR-M}_n) > 1$$

すなわち、本発明のマクロモノマーはGPC法から求めた数平均分子量（GPC-M_n）と¹³C-NMRの測定を行い、末端基を定量し、その末端基から求めた数平均分子量（NMR-M_n）の比（GPC-M_n）／（NMR-M_n）が1を超える。好ましくは、1～10、特に好ましくは、1.05～8、最も好ましくは1.1～7である。この比が1以下であると分岐量が少ないか、或いは存在しないことになり、このようなマクロモノマーを用いてグラフト重合体を製造した場合には溶融加工性や相溶性に十分な効果を示さず好ましくない。

次に、前記の（GPC-M_n）と（NMR-M_n）の求め方について詳しく述べる。

<（GPC-M_n）の求め方>

前述の装置、方法に従って、本発明のマクロモノマーの分子量を測定し、例えば、本発明のマクロモノマーがPP系重合体であればプロピレンの分子量でプロピレン換算で得られた数平均分子量（M_n）を割り、マクロモノマー一分子当たりのモノマー数（GPC-M_n）を算出する。また、PE系重合体であればエチレンの分子量でエチレン換算で得られた数平均分子量（M_n）を割り、同様にマクロモノマー一分子当たりのモノマー数（GPC-M_n）を算出する。

<（NMR-M_n）の求め方>

本発明のマクロモノマーの末端は、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基などの不飽和末端と、一例を挙げれば、ノルマルブチル基、イソブチル基、プロピル基などの飽和末端のアルキル基からなっている。これらの末端基について¹³C-NMRの測定を行い、それぞれの末端基の存在と量を定

量し、この結果に基づき、主鎖のモノマー数と末端の数の比で、マクロモノマー一分子当たりのモノマー数（ NMR-Mn ）を算出する。具体的には、本発明のマクロモノマーが単独重合体の場合は、マクロモノマーを構成する単量体の数に対応する相対強度（ I_m ）をメチル基、メチレン基、メチン基のいずれかの吸収ピークから決定する。

また、先に述べた末端基に相当する吸収ピークから、その数に対応する相対強度総和（ I_e ）を決定する。マクロモノマー一分子当たりのモノマー数（ NMR-Mn ）はマクロモノマーが分岐を持たないことを仮定して、末端が2つとし、以下の様に表される。

$$\text{NMR-Mn} = 2 (I_m) / (I_e)$$

また、本発明のマクロモノマーが共重合体の場合は、主鎖を構成するモノマー特有の吸収ピークと共重合組成からマクロモノマーを構成する単量体の数に対応する相対強度（ I_m ）を決定し、その他は単独重合体と同様にマクロモノマー一分子当たりのモノマー数（ NMR-Mn ）を決定する。

以上のようにして求めた（ NMR-Mn ）と（ GPC-Mn ）を比較する。

（ NMR-Mn ）は分岐が存在しないことを前提として算出、決定されているため、分岐が存在する場合には、実際の分子量よりも小さく見積もることになり、（ GPC-Mn ）と差を生ずることになる。この方法により分岐の存在を明らかにする場合、明らかに直鎖状の試料で予め、上記の方法で分子量を算出し、その比をファクターとしておくことが望ましい。更には、明らかに直鎖状の試料で、分子量の異なる数点の測定からファクターを決定することがより望ましく、より高い精度で分岐の存在を明らかに出来る。ここで明らかに直鎖状の試料とは、後述する方法によって製造された重合体を示す。このように、前記のファクターを f とした場合、 $f \times [(\text{GPC-Mn}) / (\text{NMR-Mn})]$ の値で分岐の存在をより精度良

く表現することが可能であり、本発明においては好ましい。

(ウ) マクロモノマーを構成する単量体が有する α 位及び／又は β 位の置換基以外の分岐を有し、その分岐がマクロモノマー分子当たり0.01個～40個である。(ウ)の具体的な測定方法について説明する。測定方法としては、下記の①、②及び③に示した3つの方法が挙げられる。本発明においては、いずれであってもよい。まず、これらの測定方法の概要について述べる。

① GPC法

側鎖を形成する低分子量体の仕込み量と分岐形成反応後の未反応の該低分子量体残存量を定量することにより分岐を定量する方法である。

② 組成解析法

側鎖部分と、主鎖部分すなわち分岐形成反応後に生じたシーケンスを構成する単量体種において、側鎖部分にしか存在しない単量体種を有する分岐状マクロモノマーの場合に関し、共重合組成の解析から分岐を定量する方法である。

③ 立体規則性解析法

側鎖部分と、主鎖部分すなわち分岐形成反応後に生じたシーケンスの立体規則性が大きく異なる分岐状マクロモノマーの場合に関し、立体規則性の解析から分岐を定量する方法である。

次に、これらの測定方法の詳細について述べる。

① GPC法

分岐状マクロモノマー製造後の反応混合物（この中には、分岐状マクロモノマーと未反応の側鎖を形成する低分子量体が混在している）のGPC測定を実施し、分岐状マクロモノマーと側鎖を形成する未反応低分子量体の存在比（a）を決定する。すなわちGPCの全ピーク面積に対する未反応低分子量体部の割合（単位：%）としてaを決定する。この際、各々のピークが近接する場合は、波形分離処理を施す。側鎖を形成する低分子量

体の分子量および分子量分布形状は予め測定可能であるので、波形分離処理は精度高く実施することが出来る。

次に、側鎖を形成する低分子量体の重合時の仕込み量を (b) (単位：グラム) とし、分岐状マクロモノマー製造後の反応混合物の収量を (c) (単位：グラム) とする。これら (a)、(b)、(c) から分岐の定性が可能である。

すなわち、未反応の低分子量体量は、

$$c \times a / 100$$

で表される (単位：グラム)。従って、分岐として分岐状マクロモノマーに取り込まれた低分子量体量は、

$$b - [c \times a / 100]$$

である (単位：グラム)。

また、分岐状マクロモノマーの実収量は、

$$c (1 - a / 100)$$

である (単位：グラム)。すなわち分岐マクロモノマー中に側鎖として存在する低分子量体の重量比 (単位：グラム／グラム) は、

$$\{b - [c \times a / 100]\} / [c (1 - a / 100)]$$

として定義される。

この値は通常、0.0001～0.7の範囲であり

好ましくは、0.0005～0.6

より好ましくは、0.0007～0.55

更に好ましくは、0.0008～0.50

最も好ましくは、0.001～0.50の範囲にある。

この値が0.0001未満では分岐の生成が充分でなく、グラフト重合体を得た場合に溶融加工性や相溶性に十分な効果を示さない。また、0.7をこえる場合は、分岐の生成は十分認められるものの、グラフト重合体の力学物性の低下を引き起こし、好ましくない。

次に分岐マクロモノマー分子当たりの分岐数は、以下のように表される。

まず、側鎖を形成する低分子量体のGPC測定から得た数平均分子量を $(M_n)^B$ とし、単量体分子量 (GPC測定がポリエチレン換算であればエチレンの分子量に相当し、ポリプロピレン換算であればプロピレンの分子量に相当する) を M とし、先に述べた分岐マクロモノマー中に側鎖として取り込まれた低分子量体の重量を

$$\{b - [c \times a / 100]\} \quad (\text{単位: グラム})$$

とする。これらの値から側鎖を形成する低分子量体の平均重合度 (P_n) は、

$$P_n = (M_n)^B / M$$

となり、更に側鎖を形成する低分子量体の単量体の個数 m (単位: モル) は、

$$m = \{b - [c \times a / 100]\} / M$$

となる。従って、側鎖を形成する低分子量体の分子数 (単位: モル) は m / P_n となり、以下のように定義できる。

$$\{b - [c \times a / 100]\} / (M_n)^B$$

同様にして分岐状マクロモノマーの個数 (単位: モル) を算出する。

まず、GPC測定から得た数平均分子量を $(M_n)^B$ とする。この値を決定する第一の方法としては先に述べた、分岐状マクロモノマー製造後の反応混合物 (この中には、分岐状マクロモノマーと未反応の側鎖を形成するマクロモノマーが混在している) のGPC測定結果を基に算出する方法がある。分岐状マクロモノマーと側鎖を形成する未反応低分子量体がGPC上で明らかに分離して存在する場合は高分子量側に存在する分岐状マクロモノマーのピークから $(M_n)^B$ を決定する。各々のピークが近接する場合は、波形分離処理を施してもよい。

側鎖を形成する低分子量体の分子量および分子量分布形状は予め測定可

能であるので、波形分離処理は精度高く実施することが出来る。波形分離処理後の高分子側に存在する分岐マクロモノマーのピークから $(M_n)^B$ を決定する。

また、第二の方法としては溶媒分別により反応混合物から未反応の側鎖を形成する低分子量体を除去し、分岐状マクロモノマーのGPC測定から $(M_n)^B$ を決定することも出来る。

ここで用いる溶媒としては良溶媒としてヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒やシクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素溶媒やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒やTCB、デカヒドロナフタレン、クロルベンゼン、テトラクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。また、貧溶媒としては、イソプロパノール、ヘキシルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコールなどの各種アルコール類やエーテル類などが挙げられる。分別は通常の方法によって行なうことが可能であり、上記良溶媒と貧溶媒の混合率、分別温度、分別温度パターンなどを調整しながら実施される。

次に、単量体分子量（GPC測定がポリエチレン換算であればエチレンの分子量に相当し、ポリプロピレン換算であればプロピレンの分子量に相当する）をM とし、先に述べた分岐状マクロモノマーの実収量（単位：グラム）を

$$c(1 - a/100)$$

とする。

同様にして、分岐状マクロモノマーの分子数（単位：モル）は

$$[c(1 - a/100)] / (M_n)^B$$

となる。

従って、分岐マクロモノマー一分子あたり存在する分岐の数は以下のよう定義される。

側鎖を形成するマクロモノマーの分子数／分岐マクロモノマーの分子数

は、すなわち

$$\left[\{ b - (c \times a / 100) \} / \{ c (1 - a / 100) \} \right] \times [(Mn)^B / (Mn)^M]$$

と表される。

通常この値は、 0.01～40個／分子

好ましくは、 0.05～35

より好ましくは、 0.1～30

更に好ましくは、 0.15～30

最も好ましくは、 0.2～25の範囲にある。

この値が0.01未満では分岐の生成が充分でなく、グラフト重合体を得た場合に熔融加工性や相溶性に十分な効果を示さない。また、40をこえる場合は、分岐の生成は十分認められるものの、グラフト重合体の力学物性の低下を引き起こし、好ましくない。

② 組成解析法

側鎖を形成する低分子量体の数平均分子量を $(Mn)^M$ とし、側鎖にしか存在しない単量体の共重合組成を $[(Mc)^M]$ (モル%) とする。次に、単量体分子量 (GPC測定がポリエチレン換算であればエチレンの分子量に相当し、ポリプロピレン換算であればプロピレンの分子量に相当する) を M とすると、側鎖を形成する低分子量体一分子あたりの単量体個数 (モル数) は

$$[(Mn)^M / M] \cdot [(Mc)^M / 100]$$

となる。

また、分岐状マクロモノマーの数平均分子量を $(Mn)^B$ とし、側鎖にしか存在しない単量体の共重合組成を $[(Mc)^B]$ (モル%) とする。同様にして側鎖にしか存在しない単量体の一分子あたり個数は

$$[(Mn)^B / M] \cdot [(Mc)^B / 100]$$

となる。従って、分岐マクロモノマー一分子あたりの分岐数は

$$[(Mn)^B (Mc)^B] / [(Mn)^M (Mc)^M]$$

と表される。

通常この値は0.01～40個／分子

好ましくは 0.05～35

より好ましくは 0.1～30

更に好ましくは 0.15～30

最も好ましくは 0.2～25の範囲にある。

この値が0.01未満では分岐の生成が充分でなく、グラフト重合体を得た場合に熔融加工性や相溶性に十分な効果を示さない。また、40をこえる場合は、分岐の生成は十分認められるものの、グラフト重合体の力学物性の低下を引き起こし、好ましくない。

③ 立体規則性解析法

本法においては、側鎖を形成する低分子量体の立体規則性 (^{13}C -NMR測定から求めたメソ分率 ($[\text{mm}]$ %または $[\text{mmmm}]$ %) またはラセミ分率 ($[\text{rr}]$ %または $[\text{rrrr}]$ %) で表される立体規則性の指標に相当する) を $(Tc)^M$ とし、GPCから求めた数平均分子量 $(Mn)^M$ とする。次に分岐状マクロモノマーの立体規則性を $(Tc)^B$ とし、数平均分子量 $(Mn)^B$ とする。また、側鎖を形成する低分子量体を用いないで製造した重合体の立体規則性を Tc とする。

まず、分岐マクロモノマーに存在する側鎖と主鎖すなわち分岐形成反応後に生じたシーケンスの生成比率を決定する。分岐マクロモノマーの立体規則性 $(Tc)^B$ は側鎖を形成する低分子量体の立体規則性 $(Tc)^M$ と側鎖を形成する低分子量体を用いないで製造した重合体の立体規則性を Tc との間に化成性が成り立つとして、

$$(Tc)^B = Tc(1-X) + (Tc)^M X$$

ここでXは側鎖を形成する低分子量体の存在率 ($0 < X < 1$) を表す。

すなわち、 $X = [Tc - (Tc)^B] / [Tc - (Tc)^M]$

次に側鎖を形成する低分子量体の平均重合度 (P_n) は

$$P_n = (M_n)^M / M$$

となり、更に側鎖を形成する低分子量体の単量体の個数 m (単位: モル) は

$$m = X / M$$

となる。

従って、側鎖を形成する低分子量体の分子数 (単位: モル) は m / P_n となり、以下のように定義できる。

$$X / (M_n)^M$$

同様にして分岐状マクロモノマーの分子数は $1 / (M_n)^B$ と定義する。従って、分岐マクロモノマー一分子あたりの分岐数は

$$[T_c - (T_c)^B] (M_n)^B / [T_c - (T_c)^M] (M_n)^M$$

と表される。

この値の範囲としては、上記②と同様である。

本発明のマクロモノマーの「分岐」に関しては、 ^{13}C -NMRの測定を行い、分岐点の三級炭素を直接検出し、分岐の数を測定し検出されるものであってもよい。この方法は、比較的分岐量の多い系で有力である。本発明のマクロモノマーは、 ^{13}C -NMR測定から求めた三級炭素が0.01個/分子～40個/分子である。好ましくは、0.1個/分子～15個/分子である。なお、 ^{13}C -NMRの測定の測定条件は前記と同じである。

さらに、本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマーは、前記の要件のほかに任意の分岐点からみた、ポリマー鎖を構成する単量体種が同一であっても異なってもよい。

また、本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマーは、任意の分岐点からみた、ポリマー鎖の立体規則性がアイソタクチック、アタクチック、シンジオタクチックのいずれかを含有するものであってもよい。同じく、任意の分岐点からみた、ポリマー鎖の共重合組成が同一であっても異なってい

てもよい。

本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマー〔１〕としては、前記の要件を満たすものであれば特に制限はないが、マクロモノマーの構成単位がオレフィンの単独重合体であつてもよく、又はオレフィンの共重合体であつてもよく、或いはそれらの組み合わせてなるものであつてもよい。具体例を示せば、それぞれアタクチックポリプロピレン：ＡＰＰ、アイソタクチックポリプロピレン：ＩＰＰ、シンジオタクチックポリプロピレン：ＳＰＰを示し、 $X-g-Y$ は、 X に Y がグラフトしている状態を示しているとして、単独重合体からなるマクロモノマーとしては、 $APP-g-APP$ 、 $APP-g-I PP$ 、 $APP-g-S PP$ 、 $I PP-g-I PP$ 、 $I PP-g-S PP$ 、 $S PP-g-S PP$ 等が挙げられる。なお、ビニル基は、ＡＰＰ、ＩＰＰ又はＳＰＰのいずれに存在してもよい。なかでも単独重合体からなるマクロモノマーとしては、プロピレン（ＡＰＰ、ＩＰＰ）からなるマクロモノマーが好ましい。

単独重合体と共重合体からなるマクロモノマーの具体例としては、ポリエチレンをＰＥで示すと $I PP-g-PE$ 、 $APP-g-PE$ 、 $S PP-g-PE$ 等が挙げられる。また、プロピレン（Ｐ）とエチレン（Ｅ）の共重合体は、 $-co-$ が共重合しているという状態を示しているとして（ $P-co-E$ ）と示すと $I PP-g-(P-co-E)$ 及びエチレン（Ｅ）をブテン、ヘキセン、オクテン等の炭素数４～２０の α -オレフィンに変換したものや、スチレン誘導体、環状オレフィンに変換したもの或いはＩＰＰをＡＰＰ、ＳＰＰに変換したものが挙げられる。具体的には、以下のマトリックスで○で示したものが挙げられる。なお、 C_{4-20} は炭素数４～２０の α -オレフィンを、 $Cyclo$ 又は Cy は環状オレフィンを、 St はスチレン誘導体を示す。

		(A) 主鎖／側鎖			
		P-co-E	P-co-C ₄₋₂₀	P-co-Cyclo	P-co-St
(B)	主鎖／側鎖 I P P	○	○	○	○
	A P P	○	○	○	○
	S P P	○	○	○	○

主鎖／側鎖：Aが主鎖の場合、Bは側鎖であり、Aが側鎖の場合、Bは主鎖である組み合わせを示す。

共重合体からなるマクロモノマーとしては、具体的には以下のマトリックスで○で示したものが挙げられる。

	主鎖／側鎖					
	P-co-E	P-co-C ₄₋₂₀	P-co-Cy	P-co-St	E-co-C ₄₋₂₀	E-co-Cy
P-co-E	○	○	○	○	○	○
P-co-C ₄₋₂₀		○	○	○	○	○
P-co-Cy			○	○	○	○
P-co-St				○	○	○
E-co-C ₄₋₂₀					○	○
E-co-Cy						○

主鎖／側鎖

P-co-E : プロピレン-エチレン共重合体
 P-co-C₄₋₂₀ : プロピレンと炭素数 4～20 の α -オレフィンの共重合体
 P-co-Cy : プロピレン-環状オレフィン共重合体
 P-co-St : プロピレン-スチレン系共重合体
 E-co-C₄₋₂₀ : エチレンと炭素数 4～20 の α -オレフィンの共重合体
 E-co-Cy : エチレン-スチレン系共重合体
 主鎖／側鎖 : A が主鎖の場合、B は側鎖であり、A が側鎖の場合、B は主鎖である組み合わせを示す。

これらのなかでは、共重合体からなるマクロモノマーとしては、以下の 2 種類が特に好ましい。

(1) プロピレンと、エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなり、プロピレン含有量が 0.1～99.9 モル%、好ましくは 0.2～99 モル%、より好

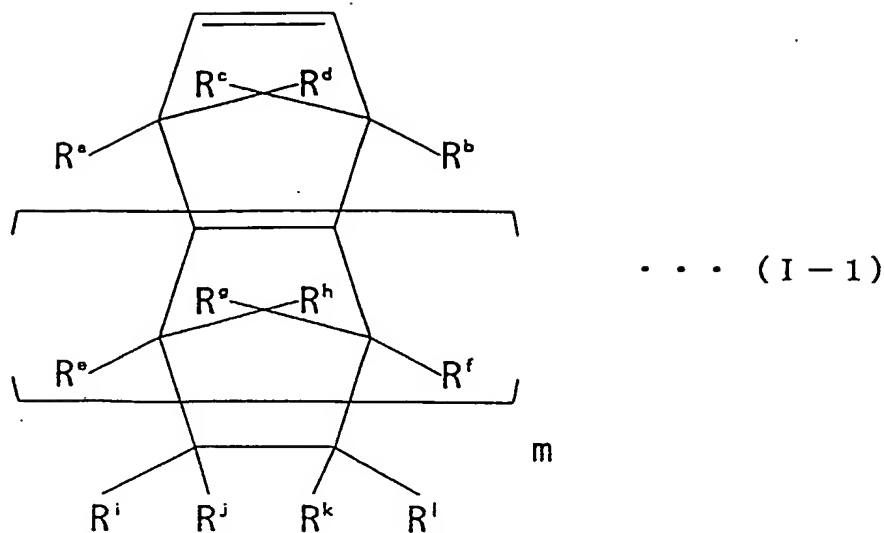
ましくは1. 0～95モル%、さらに好ましくは2～95モル%、最も好ましくは5～90モル%であるオレフィン系分岐状マクロモノマー。

(2) エチレンと、炭素数4～20の α オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなり、エチレン含有量が50～99.9モル%、好ましくは60～99モル%であるオレフィン系分岐状マクロモノマー。

本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマーにおけるオレフィンとしては、プロピレンと、エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類等が挙げられる。

炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン等が挙げられる。

環状オレフィンとしては、下記一般式(I-1)で表されるものが挙げられる。



(式 (I-1) 中、 $R^a \sim R^l$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又ハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、 m は 0 以上の整数を示す。 R^i 又は R^j と R^k 又は R^l とは互いに環を形成してもよい。また、 $R^a \sim R^l$ はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。)

前記一般式 (I-1) で表わされる環状オレフィンにおいて、 $R^a \sim R^l$ は、前述したように、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示している。

ここで、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基などの炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基などの炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基などの炭素数 1 ～ 20 のアルキリデン基、ビニル基、アリル基などの炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 R^a , R^b , R^e , R^f はアルキレン基を除く。なお、 R^c , R^d , $R^g \sim R^l$ のいずれかがアルキリデン基の場合それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、弗素、塩素、臭素、沃素などのハロゲン基、クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロエチル基などの炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。

酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などの炭素数1～20のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数1～20のアルコキシカルボニル基等を挙げるすることができる。

窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの炭素数1～20のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げるすることができる。

前記一般式(I-1)で示される環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、

1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロシシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネンなどを挙げる事ができる。

スチレン類としては特に制限はないが、スチレン、アルキルスチレン類、ジビニルベンゼンが好ましい。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼンが好ましい。

スチレン類としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン

等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

本発明においては、上記オレフィンを一種用いてもよいし、二種以上を任意に組み合わせて用いてもよい。

次に、本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマー〔1〕を製造する方法について詳しく説明する。本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマー〔1〕を製造する方法としては、メタロセン触媒の存在下、オレフィンを単独重合或いは共重合させる方法が挙げられる。

ここでメタロセン系触媒とは、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物が挙げられ、活性点の性質が均一であることを特徴とするものである。これらの遷移金属化合物中の遷移金属としては周期律表第4族の遷移金属が好ましく、具体的にはジルコニウム、チタン、ハフニウムが挙げられる。特に好ましくは、ジルコニウム、ハフニウムである。

メタロセン触媒としては、なかでもオレフィンの重合又は共重合の際、エチレン末端又はプロピレン末端での β 位プロトンまたは β 位メチル基の移動により末端ビニルが生成するので、この二つのいずれかの反応を誘起する触媒が特に好ましい。

具体的なメタロセン系触媒としては、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、インデニルジルコニウムトリクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（ジメチルシリレン）（ジメチルシリ

レン)ービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)ービス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)ービス (ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン)ービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン)ービス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン)ービス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド) (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)ー1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)ー1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げることができる。

また、同時に用いられる助触媒としては、上記の公報に記載されているものを用いることができる。好ましい助触媒として、鎖状又は環状アルミノキサン (例えば、メチルアルミノキサン)、イオン性化合物 (例えば、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸N, N-ジメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム)、ルイス酸 (例えば、トリフェニル硼酸、トリス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸等の硼素化合物)、アルキルアルミニウム (例えば、トリエチルアルミニウム、イソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム) 等を挙げることもできる。

これらの触媒を用い、オレフィンを単独重合、共重合させる方法としては、公知の方法を適用することができ、例えば、スラリー重合、溶液重合、気相重合あるいはプロピレンや他の α -オレフィン等のモノマーを媒体とした液相重合などを挙げることもできる。スラリー重合で行う場合には、

溶媒として、通常の重合に使用される溶媒を用いればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、トルエン等の不活性炭化水素溶媒等を挙げることができ、なかでもヘキサン、ヘプタン、オクタントルエン等が好適に用いられる。重合時には、分子量を調節することもできる。分子量の調節は、各種の手法が適用できるが、通常は反応温度、モノマー濃度、触媒量等の方法によって行えばよい。また、本発明のマクロモノマーの製造は、一段で重合してもよく、二段或いはそれ以上の多段で重合してもよい。

なお、オレフィンとしては、プロピレン、エチレン、炭素数4～20の α オレフィン、環状オレフィン、スチレン類が用いられる。炭素数4～20の α オレフィン、環状オレフィン、スチレン類としては前記の具体例が挙げられる。

オレフィンを単独重合、共重合させる重合条件は、分岐構造を有しかつより分子量が高くなる重合条件、例えば、0℃以下の低温重合やモノマー濃度の高い重合反応場で重合することが好ましい。通常、反応温度は0℃以下、好ましくは-78～0℃とし、反応圧力は0.01～45 kg/cm² G、好ましくは0.05～40 kg/cm² Gである。反応時間は、0.1～10時間である。なお、この重合にあたって、オレフィンを低温、低圧下で予備重合を行っておくことも有効である。具体的には温度-78～80℃、好ましくは-50～60℃、圧力は大気圧～10 kg/cm² G、好ましくは0.05～5 kg/cm² G、時間は1分～24時間、好ましくは5分～12時間が挙げられる。予備重合量としては、グラム触媒当たり1～1000重量%、好ましくは3～800重量%である。予備重合に用いられるモノマーとしては、炭素数が2以上の α -オレフィン、好ましくはプロピレンが挙げられる。

このようにして得られる重合生成物は、未反応モノマー、溶媒等を分離後、必要に応じて脱灰工程、洗浄工程、乾燥工程後の後処理工程を経ても

よい。

[2] オレフィン系グラフト共重合体

次に、本発明のオレフィン系グラフト共重合体について説明する。

本発明のオレフィン系グラフト共重合体は、メタロセン触媒の存在下、或いはチーグラ－・ナッタ触媒の存在下、好ましくは、メタロセン触媒の存在下、前記オレフィン系分岐状マクロモノマー [1] とエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のモノマーを共重合して得られる重合体である。

メタロセン触媒とは、前述のとおりであり、チーグラ－・ナッタ触媒としては、周期律表第4族の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物からなるチーグラ－・ナッタ触媒（特公昭53-3356号公報等）や、マグネシウム化合物とチタン化合物を電子供与体の存在下または不在下で接触して得られる触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる高活性型のチーグラ－・ナッタ触媒（特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等）等が挙げられる。

チーグラ－・ナッタ触媒における周期律表第4族の遷移金属化合物としては、遷移金属ハロゲン化合物が挙げられる。遷移金属ハロゲン化合物としては、チタンのハロゲン化物等が好ましく、特に三塩化チタン等が好適である。この三塩化チタンとしては、四塩化チタンを種々の方法で還元したもの；これらをさらにボールミル処理および／または溶媒洗浄（例えば不活性溶媒および／または極性化合物含有不活性溶媒を用いる洗浄）して活性化したもの；三塩化チタンまたは三塩化チタン共晶体（例えば、 $TiCl_3 + (1/3) AlCl_3$ ）をさらにアミン、エーテル、エステル、イオウ、ハロゲンの誘導体、有機もしくは無機の窒素化合物またはリン化合物等と共粉碎処理したもの；エーテル化合物の存在下に液状化した三塩化チタンから析出させて得られるもの；特公昭53-3356号公報に記載

される方法により得られたもの等を挙げることができる。

マグネシウム化合物としては、金属マグネシウム、マグネシウムハロゲン化合物（塩化マグネシウム等）、マグネシウムアルコキサイド（マグネシウムジエトキサイド等）などが挙げられる。

電子供与体としては、アルコール類（エタノール等）、エステル類（安息香酸エステル等）が挙げられる。触媒の他成分である有機アルミニウム化合物としては、式 AlR_nX_3 （式中、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数6～10のアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは $0 < n \leq 3$ を満たす値である。）で表わされる化合物等が好適である。具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムモノイソブトキサイド、ジエチルアルミニウムモノハイドライド、ジイソブチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることができる。

本発明のオレフィン系グラフト共重合体は、主鎖または側鎖（グラフト鎖ともいう）の少なくともいずれか一方に分岐鎖（側鎖ともいう）を有しているグラフト重合体である。また、末端ビニル基はあっても、無くてもよいが、好ましくは無い場合である。本発明のオレフィン系グラフト共重合体における主鎖と側鎖に特に制限はなく、主鎖または側鎖の少なくともいずれか一方に前記のオレフィン系分岐状マクロモノマー〔1〕が存在し、分岐鎖（側鎖ともいう）を有している。主鎖または側鎖の少なくともいずれか一方が前記のオレフィン系分岐状マクロモノマー〔1〕である場合は、他方としてはエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のモノマーを重合（

単独重合或いは共重合)して得られる重合体が挙げられる。この場合、重合体としては分岐鎖(側鎖ともいう)を有していてもよく、有しなくともよい。重合体が共重合体の場合は、共重合体としては、ランダム共重合体或いはブロック共重合体のいずれであってもよい。重合体がエチレン系重合体以外の場合は、重合体の立体規則性はアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックのいずれでもよい。

本発明のオレフィン系グラフト共重合体は、より好ましくは、下記の(1)及び/又は(2)を満足する。

(1) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5デシリットル/gである

(2) 前記のオレフィン系分岐状マクロモノマーを0.01～70重量%含する

前記(1)を満たさない場合、すなわち $[\eta]$ が0.3未満では機械的強度に劣り、1.5を越えると加工性が低下することがある。前記(2)を満たさない場合、すなわちオレフィン系分岐状マクロモノマーの含有率が0.01未満では加工性の向上効果が小さく、70を越えると熔融流動性が低下することがある。さらに好ましくは、下記の(3)及び/又は(4)を満足する。

(3) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.4デシリットル/gである

(4) 前記のオレフィン系分岐状マクロモノマーの含有率が0.03～70重量%である。

特に好ましくは、下記の(5)及び/又は(6)を満足する。

(5) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.6～1.3デシリットル/gである。

(6) 前記のオレフィン系分岐状マクロモノマーの含有率が0.7～65重量%である。

最も好ましくは、下記の(7)及び/又は(8)を満足する。

(7) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.7～1.2デシリットル/gである。

(8) 前記のオレフィン系分岐状マクロモノマーの含有率が0.8～60重量%である。

本発明のオレフィン系グラフト共重合体の製造方法の一例を示せば、側鎖となるマクロモノマーを前記オレフィン系分岐状マクロモノマー[1]と同様に製造し(第一の工程)、メタロセン触媒の存在下、或いはチーグラー・ナッタ触媒の存在下、さらにエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーを共重合させる(第二の工程)方法が挙げられる。より具体的に示せば、最初に側鎖となるマクロモノマー成分を製造した後に、触媒活性を失わない状態で別の重合槽に移送し、そこで共重合することによって製造することもできるし、あるいはこの側鎖となるマクロモノマー成分の重合に用いた重合槽とは別の重合槽で共重合して製造することもできる。この二段階重合(あるいはそれ以上の多段階重合)による場合もあるいは別途重合する場合も、その重合反応は、前記側鎖となるマクロモノマー成分に関する場合と同様の反応温度、反応圧力にて行うことができる。なお、二段階重合における第二段目の重合反応は、第一段目の重合反応終了後、新たに触媒を添加して行ってもよく、また添加せずに行ってもよい。

この方法に従えば、第一の工程及び第二の工程がともに単独重合からなる例として、APP-g-APP, IPP-g-IPP, SPP-g-SPP等が製造できる。さらにメタロセン触媒或いはチーグラー・ナッタ触媒等の触媒系を適宜選択することにより、前記のマクロモノマーの幹および側鎖とも立体規則性が同一のものから、APP-g-IPP, APP-g-SPP, IPP-g-SPPなどのように幹と側鎖で立体規則性の異なるものまで広範に製造することが可能である。また、APP, IPP,

SPPマクロモノマーを製造可能なメタロセン系触媒と少なくとも1種の他の触媒からなる共触媒を用いることによっても幹と側鎖の立体規則性の異なるマクロモノマーを製造することが可能である。また、これらの工程及び触媒を組み合わせることにより、例えば前記表に示した各種の構造のオレフィン系グラフト共重合体を製造することができる。なお、本発明においては、第一の工程及び第二の工程のいずれもメタロセン系触媒によって実施されるものであってもよく、また第二の工程はチーグララー・ナッタ触媒系にて実施されるものであってもよい。

また、本発明のオレフィン系グラフト共重合体が、主鎖または側鎖（グラフト鎖）のいずれか一方が直鎖状の重合体からなる場合は、メタロセン触媒の存在下、或いはチーグララー・ナッタ触媒の存在下、末端にビニル基を有する直鎖状の重合体とエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーを共重合させることにより製造できる。末端にビニル基を有する直鎖状の重合体としては、特に制限はなく、例えば、熱的或いは放射線等の外部エネルギー等により重合体を変性したものが挙げられる。

本発明におけるコモノマーとしては、前記のエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類と同様のものが挙げられる。また、共重合には、前記のメタロセン触媒或いはチーグララー・ナッタ触媒が用いられ、共重合する方法は、前記と同様の重合方法及び重合条件が挙げられる。本発明においては、前記のオレフィン系分岐状マクロモノマー〔1〕を単独で共重合に供してもよく2種類以上を適宜必要な割合に混ぜて供してもよい。混ぜる方法としては、溶液ブレンド、パウダーブレンドやリアクターブレンドが挙げられる。本発明においては、より分子量が高くなる重合条件、例えば、モノマー濃度の高い重合反応場で共重合させることが好ましい。

〔3〕オレフィン系樹脂組成物

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対し前記のオレフィン系分岐状マクロモノマー [1] 又はオレフィン系グラフト共重合体 [2] 0.05～70 重量部からなる樹脂組成物である。好ましくは、熱可塑性樹脂 100 重量部に対し前記のオレフィン系分岐状マクロモノマー [1] 又はオレフィン系グラフト共重合体 [2] 0.1～65 重量部、さらに好ましくは 0.2～60 重量部、特に好ましくは 0.3～50 重量部、最も好ましくは 0.35～40 重量部配合したものである。0.05 重量部未満では、相溶化成分としての絶対量が不足し、相溶化剤に基づく物性の付与が不十分な場合がある。70 重量部を超えるとオレフィン系分岐状マクロモノマー [1] 又はオレフィン系グラフト共重合体 [2] が主成分となるため、相溶化剤としての改質効果が十分に発揮されない場合がある。本発明のオレフィン系樹脂組成物としては、前記のオレフィン系分岐状マクロモノマー [1] 又はオレフィン系グラフト共重合体 [2] のいずれを用いてもよいが、好ましくはオレフィン系グラフト共重合体 [2] である。

他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、縮合系高分子重合体、付加重合系高分子重合体などが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン；低密度ポリエチレン；ポリ-3-メチルブテン-1；ポリ-4-メチルペンテン-1；モノマー成分としてブテン-1；ヘキセン-1；オクテン-1；4-メチルペンテン-1；3-メチルブテン-1などを用いて得られる直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリプロピレンなどが挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、汎用ポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン（ゴム変性）などが挙げられる。縮合系高分子重合体の具体例としては、

ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン6、ナイロン6・6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。付加重合系高分子重合体としては、例えば極性ビニルモノマーから得られた重合体やジエン系モノマーから得られた重合体、具体的にはポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ジエン鎖を水添したジエン系重合体、さらには熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

本発明のオレフィン系樹脂組成物における熱可塑性樹脂として好ましい組合わせは、ポリオレフィン同士の組合わせであり、例えば、ポリプロピレンとLLDPE、LDPE、HDPE等のポリエチレンの組み合わせ、ポリプロピレンとエチレン/プロピレン共重合体、熱可塑性エラストマー、EPDM、EPR等の軟質系オレフィン重合体の組み合わせ、ポリプロピレンとAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、ポリプロピレンとプロピレン/ α -オレフィン共重合体の組み合わせ、ポリエチレンとAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、ポリエチレンとエチレン/ α -オレフィン共重合体の組み合わせ、プロピレン/ α -オレフィン共重合体とAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、エチレン/ α -オレフィン共重合体とAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、エチレン/スチレン共重合体とポリプロピレン系樹脂の組み合わせ、エチレン/スチレン共重合体とポリエチレン系樹脂の組み合わせ、或いはポリエチレンとエチレン/プロピレン共重合体、熱可塑性エラストマー、EPDM、EPR等の軟質系オレフィン重合体の組み合わせ等が挙げられる。上記複合系に相溶化剤としてオレフィン系分岐状マクロモノマー〔1〕又はオレフィン系グラフト共重合体〔2〕を添

加することにより、機械物性の向上が見込める。

また、本発明のオレフィン系樹脂組成物は、固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度 $(1/R_1)$ が $1.0 \sim 2.0$ (1/秒) であることが好ましく、 $1.2 \sim 1.8$ (1/秒) であるとさらに好ましい。特に好ましくは、 $1.3 \sim 1.6$ (1/秒) である。さらに本発明においては、 $(1/R_1)$ と前記の分岐状プロピレン系マクロモノマーを含まない樹脂組成物の固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度 $(1/R_1)_0$ の比 $[(1/R_1)/(1/R_1)_0]$ が下記の関係を満たすと樹脂相溶性が良好であり好ましく、

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$$

さらに好ましくは、

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.02$$

特に好ましくは、

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.03$$

である。本発明における $(1/R_1)$ 及び $(1/R_1)_0$ は、下記の固体 ^1H -NMR測定装置を用い、反転回復法 ($180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法) により求める。

装置 : プルカー社 (製) CPX-90

測定核 : 水素核 (^1H)

測定周波数 : 90 MHz

測定温度 : 30℃

90° パルス幅 : 2.4 ~ 2.5 マイクロ秒

以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

〔実施例 I-1〕 プロピレン分岐状マクロモノマーの製造

① 分岐状プロピレンマクロモノマーの製造

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥したのち、

窒素雰囲気下脱水トルエン100ミリリットル、東ソーアグゾー製メチルアルミノキサン6ミリモルを添加し、0℃に冷却した。攪拌しながらプロピレンをオートクレーブに導入し、5.0 kg/cm² Gまで昇圧飽和し、プロピレンの供給を停止した。更に、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド10マイクロモルのトルエン溶液1ミリリットルを投入して重合を開始した。反応温度を-5℃に保持しながら8時間重合を実施し、重合終了後、未反応プロピレンを脱圧して除去し、大量のメタノールに投入して重合体を回収した。その後80℃で12時間減圧乾燥を行い20.1グラムの重合体を得た。

②分岐状プロピレンマクロモノマーの評価

上記で得た重合体について、重量平均分子量（M_w）、溶液粘度の温度依存性の比（E₂/E₁）、末端ビニル選択性を前述の方法に従って測定した。得られた結果を表I-1に示した。

尚、表中、「実施例 I-1」については、便宜上、「実施例 1」と表示している。以下の実施例及び比較例においても同様である。

〔比較例 I-1〕直鎖状プロピレンマクロモノマーの製造

実施例 I-1におけるトルエン量を400ミリリットルに、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドをシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドに、重合温度を20℃に及び重合時間を90分に変えたこと以外は実施例 I-1と同様に行った。その結果、105.4グラムの重合体を得た。実施例 I-1と同様に評価を行い、得られた結果を表 I-1 に示した。

表 I - 1

	項 目	実施例 1	比較例 1
樹 脂 特 性	構造	分岐APP	直鎖APP
	Mw	7 8 0 0	7 9 0 0
	末端ビニル選択性 (%)	9 1. 5	0
	極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	0. 1 0 5	0. 1 0 0
	相対粘度 (7 5℃)	3. 1 8	3. 2 0
	試料濃度 (g/dl)	1 4. 0 2	1 5. 3 9
	E ₁	——	3.36×10^5
	E ₂	4.09×10^5	——
	E ₂ / E ₁	1. 2 2	——

〔実施例 I - 2〕 プロピレン系分岐状マクロモノマーの製造

(1) 側鎖となるプロピレン低重合体の合成

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥した後、窒素雰囲気下脱水トルエン400ミリリットル、東ソーアグゾー社製メチルメチルアルミノキサン6ミリモル（アルミニウム当量）及びビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド10マイクロモル入れ30℃に昇温した。これにプロピレン分圧を6 kg/cm² Gとして連続的に供給し、4時間反応を行なった。未反応プロピレンを脱圧により除去し、反応混合物を回収した。これを3NのHCl水溶液で洗浄したのち、水で十分洗浄した。これを無水硫酸ナトリウムで乾燥し、さらに、蒸留により常圧での沸点が230℃以下の成分を除去し、粘調物を分取した。この粘調物は低分子量のアタクチックポリプロピレン（APP）であり、NMR解析の結果末端ビニル基を有していた。

これをヘキサンに溶解し、窒素バブリングにより脱水精製を実施した。

(2) プロピレン分岐状マクロモノマーの製造

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥した後、窒素雰囲気下脱水トルエン400ミリリットル、上記(1)で製造したプロピレン低重合体15グラムのヘプタン溶液100ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、東ソーアグゾー社製メチルメチルアルミノキサン6ミリモル(アルミニウム当量)を加え10分間室温で攪拌した。これに、rac-(1,2-エチレン)(2,1-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド[Et₂Ind₂HfCl₂]を10マイクロモル添加した。反応温度を50℃に昇温し、プロピレンを分圧で3kg/cm²Gとし、連続的に供給しながら4時間重合を実施した。

重合終了後、反応混合物を大量のメタノールに投入しポリマー成分を回収し、風乾を一昼夜実施した。更に、未反応のプロピレン低重合体(1)を除去するために、500ミリリットルのヘキサンで洗浄を5回実施し、その不溶物を乾燥して35グラムのプロピレン分岐状マクロモノマーを得た。

(3) プロピレン分岐状マクロモノマーの評価

上記(2)で得たプロピレン分岐状マクロモノマーについて、以下のよう

に評価した。

①重量平均分子量(Mw)

前述の方法に従って、GPC法により測定したところMwは18400であった。

②ビニル基含有量

前述の¹H-NMR法により4~6ppmに出現する不飽和に対して4.8~5.1ppmに出現したビニル基のメチンプロトンの比から算出した全不飽和基に占めるビニル基の割合は89.2%であった。

③分岐の測定

以下の方法によって測定した。側鎖となるプロピレン低重合体、すなわ

ち上記(1)で製造した末端ビニル基を有するアタクチックポリプロピレン [I] とプロピレン分岐状マクロモノマー、すなわち [I] とプロピレンとの末端ビニル基を有する共重合体 [I I]、及び側鎖となるプロピレン低重合体を用いないで合成したポリプロピレン [I I I] のNMR解析を行なった。その結果、[I]、[I I] 及び [I I I] のメソトリアッド (mm) の分率はそれぞれ23%、45%、85%であった。また、同様にGPC測定の結果Mnは[I]で4500及び[I I]で18400であった。先に示した③立体規則性解析法に従って求めたマクロモノマー一分子あたりの分岐数は2.6であった。得られた結果を表I-2に示した。

〔実施例I-3〕プロピレン/エチレン分岐状マクロモノマーの製造

(1) 連続重合による製造

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥した後、窒素雰囲気下脱水トルエン600ミリリットル、東ソーアグゾー社製メチルメチルアルミノキサン6ミリモル(アルミニウム当量)投入し、温度を20℃とした。これにプロピレン分圧を7kg/cm²Gで飽和し、エチレン分圧を2kg/cm²Gで飽和した。これに触媒の投入ラインよりビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド10マイクロモル入れ5分間共重合を実施した。この間重合反応の進行に伴い圧力が低下した。反応終了後、すばやく未反応モノマーを脱圧除去し、窒素ブローにより未反応モノマーを完全に除去した。評価サンプルとして反応混合物であるプロピレン/エチレン共重合体[I]のトルエン溶液を一部抜き出した。次に、反応温度を30℃とし、プロピレンを6kg/cm²Gとして連続的に供給し240分間重合を実施した。反応終了後、反応混合物を大量のメタノールに投入し、メタノールで洗浄を繰り返し、プロピレンの低重合体を除去した。乾燥により45グラムのプロピレン/エチレン分岐状マクロモノマー[I I]を得た。

(2) プロピレン／エチレン分岐状マクロモノマーの評価

上記(1)で得たプロピレン／エチレン分岐状マクロモノマーについて、以下のように評価した。

①前記実施例 I - 2 と同様に行った結果、 M_w 及びビニル基選択性はそれぞれ15400及び87%であった。

④ 分岐の測定

先に示した②組成解析法に従って分岐を定量した。

評価サンプルとして採取した側鎖を形成するプロピレン／エチレン共重合体 [I] とプロピレン／エチレン分岐状マクロモノマー [II] のNMR解析とGPC測定を行なった。その結果、[I] 及び [II] のエチレン含有量は56モル%及び8モル%であった。また、同様にGPC測定の結果ピークトップの分子量サイズは5600及び15400であった。この分析値から求めたマクロモノマー分子あたりの分岐数は0.40であった。得られた結果を表 I - 2 に示した。

〔実施例 I - 4〕 プロピレン／エチレン分岐状マクロモノマーの製造

(1) 分岐状マクロモノマーのワンポット重合による製造

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥した後、窒素雰囲気下脱トルエン600ミリリットル、東ソーアグゾー社製メチルメチルアルミノキサン6ミリモル（アルミニウム当量）を投入し、温度を20℃とした。これにプロピレン分圧を7 kg/cm² Gで飽和し、エチレン分圧を2 kg/cm² Gで飽和した。これに触媒の投入ラインよりビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド10マイクロモル入れ5分間共重合を実施した。この間重合反応の進行に伴い圧力が低下した。反応終了後、すばやく未反応モノマーを脱圧除去し、窒素ブローにより未反応モノマーを完全に除去した。評価サンプルとして反応混合物であるプロピレン／エチレン共重合体 [I] のトルエン溶液を一部抜き出した。次に、反応温度を30℃とし、プロピレンを10ノルマルリットル/分、

エチレンを2ノルマルリットル/分で連続供給し、全圧7kg/cm²Gで60分間重合を実施した。反応終了後、トルエン不溶物を含む反応混合物を大量のメタノールに投入し、メタノールで洗浄し、風乾を一昼夜実施した〔反応混合物〔I I〕としての収量165g〕。更に、未反応のエチレン/プロピレン低重合体を除去するために、500ミリリットルのトルエンで洗浄を5回実施し、その不溶物を乾燥して145グラムのエチレン/プロピレン分岐状マクロモノマー〔I I I〕を得た。

(2) プロピレン/エチレン分岐状マクロモノマーの評価

①重量平均分子量(M_w)及びビニル基含有量

分子量及びビニル基選択性はそれぞれ75000及び95.8%であった。

②分岐の測定

先に示した①GPC法に従って分岐を定量した。

評価サンプルとしてプロピレン/エチレン共重合体〔I〕とエチレン/プロピレン分岐状マクロモノマー混合物〔I I〕、エチレン/プロピレン分岐状マクロモノマー〔I I I〕のGPC測定を行なった。その結果、〔I〕及び〔I I I〕のピークトップの分子量サイズは5600〔(M_n)^aに相当する〕及び75000〔(M_n)^bに相当する〕であった。また〔I I〕の測定から選られたa、すなわち分岐状マクロモノマーと側鎖を形成する未反応低分子量体の存在比は19.1%であった。

また、プロピレン/エチレン共重合体〔I〕のサンプリングによって決定されたb、すなわち側鎖を形成する低分子量体の重合時の仕込み量は33gであった。次にc、すなわち分岐状マクロモノマー製造後の反応混合物の収量は165gであった。これらの値から求めた一分子あたりの分岐数は0.15であった。得られた結果を表I-2に示した

〔実施例I-5〕エチレン/プロピレン分岐状マクロモノマーの製造

(1) 連続重合法による製造

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥した後、窒素雰囲気下脱水トルエン600ミリリットル、東ソーアグゾー社製メチルメチルアルミノキサン6ミリモル（アルミニウム当量）を投入し、温度を20℃とした。これにプロピレン分圧を7 kg/cm² Gで飽和し、エチレン分圧を2 kg/cm² Gで飽和した。これに触媒の投入ラインよりビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド10マイクロモル入れ5分間共重合を実施した。この間重合反応の進行に伴い圧力が低下した。反応終了後、すばやく未反応モノマーを脱圧除去し、窒素ブローにより未反応モノマーを完全に除去した。反応混合物を大量のメタノールに投入し、洗浄した後、メタノール不溶部の粘調物を回収し減圧乾燥により乾燥した。これをヘキサンに再溶解し、窒素バブリングにより脱水を行った。

（2）エチレン／プロピレン低重合体とプロピレンの共重合

1. 6リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥した後、窒素雰囲気下脱水トルエン400ミリリットル、上記（1）で製造したプロピレン／エチレン低重合体〔I〕15グラムのトルエン溶液100ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、東ソーアグゾー社製メチルメチルアルミノキサン6ミリモル（アルミニウム当量）を加え10分間室温で攪拌した。これに、rac-（1, 2-エチレン）（2, 1-エチレン）-ビス（インデニル）ハフニウムジクロリド〔Et₂Ind₂HfCl₂〕を10マイクロモル添加した。反応温度を40℃に昇温し、プロピレンを分圧で1 kg/cm² Gとし、連続的に供給しながら15時間重合を実施した。

重合終了後、反応混合物を大量のメタノールに投入しポリマー成分を回収し、風乾を一昼夜行なったあと、未反応のマクロモノマーを除去するために、500ミリリットルのヘキサンで洗浄を5回実施し、その不溶物を乾燥して60グラムのプロピレン系分岐状マクロモノマー〔II〕を得た。

(3) 分岐状エチレン／プロピレンマクロモノマーの評価

①分子量及びビニル基選択性はそれぞれ12500及び88.7%であった。

②分岐の測定

先に示した②組成解析法に従って分岐を定量した。

評価サンプルとしてプロピレン／エチレンマクロモノマー [I] とプロピレン／エチレン分岐状マクロモノマー [II] のNMR解析とGPC測定を行なった。その結果、[I] 及び [II] のエチレン含有量は56モル%及び5モル%であった。また、同様にGPC測定の結果ピークトップの分子量サイズは5600及び12500であった。マクロモノマー分子あたりの分岐数は0.20であった。得られた結果を表I-2に示した

表 I - 2

	項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
樹 脂 特 性	末端ビニル 選択性(%)	91.5	89.2	87.0	95.8	88.7
	Mw	7800	18400	15400	75000	12500
	構造	APP	IPP-g-APP	APP-g-EP	EP-g-EP	IPP-g-EP
	分岐含量 (モル%)	——	5.0	——	——	——
	分岐数 (ヶ/1 分子)	——	0.11	2.5	0.15	0.6
	加ビニル 含量 (モル%)	100	100	92	72	95

〔実施例 I - 6〕 グラフト重合体の製造

実施例 I - 1 で製造したマクロモノマー 8 グラムをトルエン 400 ミリリットルに溶解し窒素バブリングを 5 時間実施し脱酸素脱水を十分に行った。1.6 リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥したのち、窒素雰囲気上記乾燥マクロモノマーのトルエン溶液全量と新たに乾燥トル

エン50ミリリットルを加え全量400ミリリットルとした。トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、東ソーアグゾー製メチルアルミノキサン5ミリモルを添加し40℃に昇温し、10分間攪拌しながら保持した。更に、ラセミージメチルシリルループス〔2-メチル-4-フェニルインデニル〕ジルコニウムジクロリド1.0マイクロモルのトルエン溶液0.5ミリリットルを加えた。次にプロピレンを、2.0kg/cm²Gまで昇圧し、25分間重合を実施した。重合終了後、未反応モノマーを脱圧して除去し大量のメタノールに投入して、ろ過によりポリマーを回収した。その後未反応マクロモノマーを除去するためヘキサンでポリマー洗浄を3回行い、ろ過、減圧乾燥により120グラムのグラフト共重合体を製造した。

このものの極限粘度は2.02dl/gであり、¹H-NMRから求めたマクロモノマーの含有量は0.8重量%であった。

〔実施例I-7〕 グラフト重合体の製造

実施例I-6において、ラセミージメチルシリルループス〔2-メチル-4-フェニルインデニル〕ジルコニウムジクロリド1.0マイクロモル、プロピレンに変えてエチレンを用い、重合圧力を1.0kg/cm²Gとし、重合温度を60℃とし、重合時間を17分とすること以外は同様に実施し、エチレン系グラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合の収量は36.6グラム、極限粘度は1.63デシリットル/グラムであり、¹H-NMRから求めたマクロモノマーの含有量は1.2重量%であった。

〔実施例I-8〕 オレフィン系樹脂組成物の製造

(1) 各熱可塑性樹脂の調製と性状

PPとして以下のものを用いた。

実施例I-1に示した耐圧オートクレーブを用い、溶媒として脱水ヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.7ミリモル、触媒として、SiO₂/MAO（メチルアルミノキサン）固体状助触媒に担持したrac-Me₂Si-[2Me-4Ph-Ind]₂ZrCl₂をZ

r 換算で5マイクロモル添加した。尚、用いた触媒のMAO/Zrモル比は400でありSiO₂/MAOの重量比は2.76/1であった。

触媒投入後、プロピレン圧5kg/cm²G、反応温度60℃で120分間重合を実施して、150gのポリプロピレンを得た。このものの極限粘度は2.76dl/gであり、融点は148℃であった。

次に、APPとして以下のものを用いた。

5リットル耐圧ステンレス製オートクレーブを十分乾燥したのち、窒素雰囲気下脱水トルエン3リットル、トリイソブチルアルミニウム2ミリモル、東ソーアグゾー製メチルアルミノキサン15ミリモルを添加した。攪拌しながら10分間放置した。(第3級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド [Cp* (CH₂)₂ (tBuN) TiCl₂] 15マイクロモルを添加し、次にプロピレンを、7.5kg/cm²Gまで昇圧し、50℃で45分間重合を実施した。重合終了後、未反応モノマーを脱圧して除去し、大量のメタノールに投入してポリプロピレンを回収した。その後80℃で12時間減圧乾燥を行い470グラムのポリプロピレンを製造した。このものの極限粘度は3.10デシリットル/グラムであり、DSC測定では結晶融点を示さず、NMR測定の結果からアタクチックポリプロピレン (APP) であることを確認した。

(2) オレフィン系樹脂組成物の調製

酸化防止剤BHTを4000ppm添加したキシレンに、上記のPPとAPP計100重量部に対し、実施例I-6で得た重合体を5重量部加えてポリマーを加熱溶解し大量のメタノールに再沈した後、乾燥してオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

オレフィン系樹脂組成物の極限粘度 [η] はデカリン溶媒中、135℃にて測定し、ハギンス定数を0.35として、ハギンスの式を用いて求め

た。

樹脂組成物の長時間緩和成分の緩和速度 ($1/T_1$) 及び ($1/T_2$) は、下記の固体 ^1H -NMR測定装置を用い、反転回復法 ($180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法) により求めた。得られた結果を表 I-3 に示した。

装置 : ブルカー社 (製) CPX-90

測定核 : 水素核 (^1H)

測定周波数 : 90 MHz

測定温度 : 30°C

90° パルス幅 : 2.4 ~ 2.5 マイクロ秒

なお、DSCおよび固体 ^1H -NMR (ソリッドエコー法) で求めた結晶化度は、PPどうし、HDPEどうしで同一であった。

〔比較例 I-2〕

実施例 I-8 において、実施例 I-6 で得た重合体を用いなかったこと以外は実施例 I-8 と同様に行った。得られた結果を表 I-3 に示した。

〔実施例 I-9〕

実施例 I-8 における PP を HDPE (出光石油化学製 440M) に変え、実施例 I-6 で得た重合体を実施例 I-7 で得た重合体に変えたこと以外は実施例 I-8 と同様に行った。得られた結果を表 I-3 に示した。

〔比較例 I-3〕

実施例 I-9 において、実施例 I-7 で得た重合体を用いなかったこと以外は実施例 I-9 と同様に行った。得られた結果を表 I-3 に示した。

表 I - 3

項 目	実施例 8	比較例 2	実施例 9	比較例 3
P P (重量%)	9 0	9 0	—	—
H D P E (重量%)	—	—	9 0	9 0
A P P (重量%)	1 0	1 0	1 0	1 0
実施例 6 の重合体 (重量部)	5	—	—	—
実施例 7 の重合体 (重量部)	—	—	5	—
緩和速度($1/R_1$)	1. 4 5	—	1. 6 6	—
緩和速度($1/R_1$) ₀	—	1. 4 0	—	1. 5 2
$[(1/R_1)/(1/R_2)_0]$	1. 0 4	—	1. 0 9	—

〔実施例 I - 1 0〕 グラフト共重合体の製造

(1) (1) アルミノキサンの調製

アルミノキサンとしてメチルアルミノキサンを用いて行った。

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 1. 0 リットル (1. 5 モル/リットル、アルベマール社製、トリメチルアルミニウム 1 4. 5 重量%含有) を減圧下 (1 0 mmHg)、6 0℃で溶媒を留去し乾固した。この状態で 4 時間保持した後、室温まで降温し、ドライアップしたメチルアルミノキサンを得た。このドライアップメチルアルミノキサンに脱水トルエンを添加し、再溶解させ、溶媒を留去する前の容積に戻し、¹H-NMR によりメチルアルミノキサン中のトリメチルアルミニウムを定量した結果、3. 6 重量%であった。また、ケイ光 X 線 (ICP) 法により全アルミニウム量を測定した結果、1. 3 2 モル/リットルであった。その後、この溶液を、2 昼夜静置し、不溶成分を沈降させた。この後、上澄み液を G 5 ガラス製フィルターで窒素気流下にてろ過して、上澄みの溶液を回収して、アルミノキサンとしてメチルアルミノキサン (a) を得た。ICP 法による濃度

は1.06であった。以上の測定により、有機アルミニウムは、10.9重量%及び不溶成分は17.3重量%除去された。

(2) オレフィン重合触媒用担体の調製

SiO₂ (富士シリシア化学(株)製P-10) 27.1gを200℃、4.0時間、微量窒素気流下で減圧乾燥し、乾燥SiO₂ 25.9グラムを得た。この乾燥SiO₂を、予めドライアイス/メタノールからなるバスで-78℃に冷却した脱水トルエン400ミリリットル中に投入し、攪拌した。攪拌しながら、この懸濁したトルエン液中に前記(1)で得たメチルアルミノキサン(a)のトルエン溶液145.5ミリリットルを2時間にかけて全量、滴下漏斗により滴下した。

次に、4.0時間攪拌した後、-78℃から20℃まで6.0時間で昇温し、更にこの状態で4.0時間放置した。その後20℃から80℃まで1時間で昇温し、80℃で4.0時間放置し、シリカとメチルアルミノキサンの反応を完了させた。この懸濁液を80℃でろ過し、得られた固形物を60℃、400ミリリットルの脱水トルエンで2回、60℃、400ミリリットルの脱水n-ヘプタンで2回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を60℃、4.0時間、減圧乾燥し、オレフィン重合触媒採用担体としてSiO₂担持メチルアルミノキサン33.69グラムを得た。メチルアルミノキサンの担持率はSiO₂1グラム当たり30.1%であった。

得られたSiO₂担持メチルアルミノキサン全量に脱水n-ヘプタンを加え、全容量を500ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度0.27モル/リットルの懸濁液を得た。

(3) 触媒成分の調製

前記(2)で得られたSiO₂担持メチルアルミノキサン2.0ミリモル(7.41ミリリットル)を50ミリリットルの乾燥窒素置換容器に採取し、脱水トルエン20ミリリットルを加え、攪拌した。この懸濁液に、ラセミーメチルシリルジイルビス-2-メチル-4-フェニルインデニル

ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（マイクロモル／ミリリットル）を1.0ミリリットル（10マイクロモル）添加し、室温で0.5時間攪拌を継続した。その後、攪拌を停止し、固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が赤色であり、溶液は無色透明であることを確認した。デカンテーションにより溶液を除去した後、*n*-ヘプタン20ミリリットルを加え、 SiO_2 担持メタロセン触媒のスラリー溶液を得た。

（2）グラフト共重合体の製造

攪拌装置付き1.6リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下、上記実施例I-3（1）で製造したマクロモノマー10グラムをヘプタンに溶解し、窒素バブリングにより十分脱水、脱酸素したヘプタン溶液200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）0.5ミリモル、上記（1）で調製した担持触媒をジルコニウム換算で5マイクロモル添加した。攪拌を開始し、温度を60℃に調製した。これにプロピレンを0.6MPa（Gauge）の圧力で120分間供給して重合体を製造した。

反応終了後、脱圧し、オートクレーブを開放して、ろ過によりグラフト共重合体を回収した。これを更に、未反応のマクロモノマーを除去するために、大量のヘプタンで4回洗浄ろ過を繰り返した。この洗浄したグラフト共重合体を、80℃で6時間減圧乾燥した。その結果、42グラムのグラフト共重合体を得た。このものの極限粘度 $[\eta]$ は、2.20dl/g、分岐は0.2個／分子であった。

〔実施例I-11〕オレフィン系樹脂組成物の製造

（1）低立体規則性ポリプロピレンの製造

① マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルの攪拌装置付きガラス反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、これにエタノール約2430グラム、ヨウ素16グラム及び金属マグネシウム160グラムを仕込み、かきまぜながら加熱して、還流

条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物を得た。

② 固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分置換した内容積 0.5 リットルのガラス製三つ口フラスコに、上記①で得られたマグネシウム化合物 16 グラム、精製ヘプタン 80 ミリリットル、四塩化ケイ素 2.4 ミリリットル及びフタル酸ジエテル 2.3 ミリリットルを加えた。系内を 90℃ に保ち、かきまぜながら四塩化チタン 77 ミリリットルを加えて 110℃ で 2 時間反応させたのち、固体成分を分離して 80℃ の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 122 ミリリットルを加え、110℃ で 2 時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分 (A) を得た。

③ 低立体規則性ポリプロピレンの製造

内容積 5 リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに、ポリプロピレンパウダー 20 グラム、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 5.0 ミリモル、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.125 ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.2 ミリモル及び上記②で得た固体触媒成分 (A) をチタン原子換算で 0.05 ミリモル含むヘプタン溶液 20 ミリリットルを加え、系内を 5 分間脱気した後、全圧が 2.8 MPa・G になるまでプロピレンを供給しながら、70℃ で 1.7 時間気相重合を行なった。

④ ポリプロピレンの性状

上記③で得られたポリプロピレンは、以下の性状を有する軟質系ポリプロピレンであった。

(i) 沸騰ヘプタン不溶分量: 62.4 重量%

(ii) 135℃、デカリン溶媒中での極限粘度 $[\eta]$:

4.27 dl/g

(iii)構造：アイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンからなる組成物

(2) オレフィン系樹脂組成物の調製

上記(1)で得た低立体規則性ポリプロピレン100重量部及び実施例I-10で得たグラフト共重合体3重量部を用いて、実施例I-8(2)と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

上記オレフィン系樹脂組成物の緩和速度については、実施例I-8(3)と同様にして求めた。結果を表I-4に示す。

〔実施例I-12〕オレフィン系樹脂組成物の製造

(1) 高ゴム含量ブロック共重合体の製造

① 予備重合触媒の製造

窒素置換した内容量1リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに、実施例I-11(1)②で得た固体触媒成分(A)を48グラム投入した。さらに脱水処理したヘプタン400ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、トリエチルアルミニウム2ミリモルとジシクロペンチルジメトキシシラン6.3ミリリットルを加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、脱水ヘプタンを用いて固体成分を十分洗浄し、固体触媒(B)を得た。

② 高ゴム含量ブロックポリプロピレンの製造

窒素ガスで十分置換、乾燥させ、次いでプロピレンガスで置換した内容量5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを70℃に保ち、プロピレンガスで0.05MPaGまで昇圧した。この状態で水素ガスを0.9MPaG張り込み、さらにプロピレンガスで2.8MPaGまで徐々に昇圧した。次いで、窒素ガスで置換した内容量60ミリリットルの触媒投入管にヘプタン20ミリリットル、トリエチルアルミニウム4ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン1ミリモル、固体触媒(B)0.

0.2ミリモルをそれぞれ採取後、オートクレーブに投入して、60分間ポリプロピレンのホモポリマーを重合した。

その後、オートクレーブを大気圧まで脱圧し、窒素雰囲気下にて、極限粘度 $[\eta]$ 測定用サンプルを採取した。

一旦真空脱気したのち、エチレン/プロピレンガスを1:1のモル比で1.5MPaまで昇圧し、70℃で65分間、重合圧力と流量比を一定に保ちながら共重合を実施した。その後、脱圧し、常温まで冷却してポリマーパウダーを回収した。

このものの共重合部、即ち、2段目の重合で生成したポリマー量は、42.6重量%であった。

また、ホモ部の極限粘度 $[\eta]$ は、1.0dl/gであり、共重合部は、4.8dl/gであった。

(2) オレフィン系樹脂組成物の調製

上記(1)で得た高ゴム含量ブロックポリプロピレン100重量部及び実施例I-10で得たグラフト共重合体5重量部を用いて、実施例I-8

(2)と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

上記オレフィン系樹脂組成物の緩和速度については、実施例I-8(3)と同様にして求めた。結果を表I-4に示す。

[比較例I-4] オレフィン系樹脂組成物の製造

実施例I-11(1)で得た低立体規則性ポリプロピレン100重量部を用いて、実施例I-8(2)と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。このオレフィン系樹脂組成物の緩和速度については、実施例I-8(3)と同様にして求めた。結果を表I-4に示す。

[比較例I-5] オレフィン系樹脂組成物の製造

実施例I-12(1)で得た高ゴム含量ブロックポリプロピレン100重量部を用いて、実施例I-8(2)と同様にしてオレフィン系樹脂組成

物を調製した。このオレフィン系樹脂組成物の緩和速度については、実施例 I - 8 (3) と同様にして求めた。結果を表 I - 4 に示す。

表 I - 4

		実施例11	実施例12	比較例 4	比較例 5
樹脂の組成	A (重量%)	100	—	100	—
	B (重量%)	—	100	—	100
	グラフト重合体の種類 (重量部)	実施例10 3.0	実施例10 5.0	—	—
緩和速度($1/T_1$) (1/ 秒)		1.62	1.55	—	—
緩和速度($1/T_2$) (1/ 秒)		—	—	1.50	1.45
緩和速度比 [($1/T_1$)/ ($1/T_2$)]		1.08	1.07	—	—

A : 低規則性ポリプロピレン

B : 高ゴム含有量ブロックポリプロピレン

II. 第二発明

この項において、第二発明を単に「本発明」と呼ぶことがある。

以下、本発明のプロピレン系マクロモノマー [1]、プロピレン系グラフト共重合体 [2] 及びオレフィン系樹脂組成物 [3] について詳細に説明する。

[1] プロピレン系マクロモノマー

本発明のプロピレン系分岐状マクロモノマーは、下記 (a)、(b) 及び (c) を満たすプロピレン系重合体である。

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法より求めた重量平均分子量 (M_w) が 800 ~ 500000 である。

(b) マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル

%以上である。

(c) プロピレン含有量が50～100モル%である。

本発明のプロピレン系マクロモノマー（以下、マクロモノマーとも記す）は、分子量が低～中程度であり、直鎖状のプロピレン系重合体であり、かつ主鎖の末端が特定の割合のビニル基を含有するものである。ビニル基を多く含有するので例えば、グラフト反応等に代表される各種の化学反応を有効に行うことができる。また、比較的低分子量から高分子量にわたっているので各種の樹脂相溶化剤の原料としても、成形加工性向上剤としても利用できる。

本発明のマクロモノマーは、GPC法により求めた重量平均分子量（ M_w ）が800～500000の範囲にあるが、好ましくは800～400000、さらに好ましくは900～350000、より好ましくは1000～300000、最も好ましくは1000～2500000である。800未満ではグラフト体生成用のマクロモノマーとして、相溶化、溶融張力の向上等に十分な効果を上げることはできなくなり、また500000を超えると見かけの末端ビニル量が極端に減少するため、グラフト共重合の効率が低下し好ましくない。

本発明におけるGPC法とは、第一発明のところで述べたのと同じである。

さらに、本発明においては、マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が70～100%である。好ましくは75～100%、さらに好ましくは80～100%、最も好ましくは85～100%である。70%未満ではグラフト反応の効率が低く、残留マクロモノマーによってグラフト共重合体の物性が低下する。

前記の全不飽和基に占めるビニル基の割合とは、(1) $^1\text{H-NMR}$ による方法や(2) IRによる方法により測定され、その内容については、第一発明のところで述べたものと同じである。本発明においてはいずれの方

法であってもよい。

本発明のプロピレン系マクロモノマーは、プロピレン含有量が50～100モル%である。好ましくは55～100モル%、さらに好ましくは60～100モル%である。

プロピレン含有量が50モル%未満では、熱可塑性樹脂とのブレンドにおいて十分な相溶化効果が得られない。

本発明のプロピレン系マクロモノマー〔1〕としては、前記の要件を満たすものであれば特に制限はないが、マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンまたはプロピレンと、エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選択される一種以上とからなるものが挙げられる。

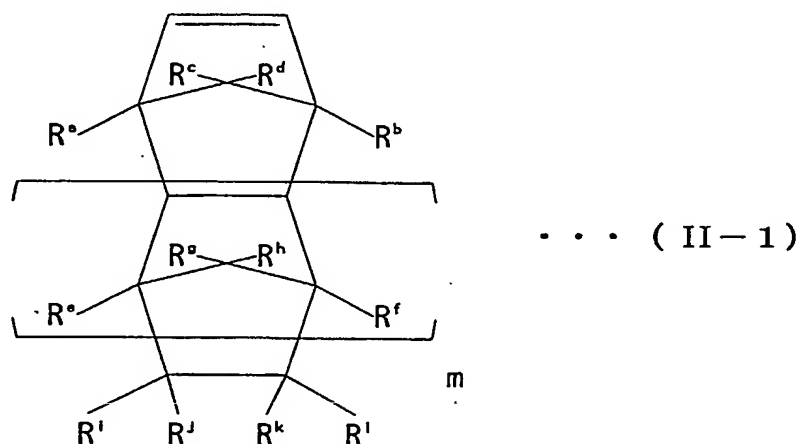
具体的には、プロピレンの単独重合体またはプロピレンと、エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選択される一種以上とからなるプロピレン系共重合体が挙げられる。

プロピレンの単独重合体としては、それぞれアタクチックポリプロピレン：APP、アイソタクチックポリプロピレン：IPP、シンジオタクチックポリプロピレン：SPPが挙げられる。プロピレン系共重合体としては、ポリエチレンをPEで示すとIPP-PE、APP-PE、SPP-PEが挙げられる。また、エチレンを炭素数4～20の α -オレフィンに変換したものや、スチレン誘導体、環状オレフィンに変換したものが挙げられる。

前記の炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、

1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン等が挙げられる。

前記の環状オレフィンとしては、下記一般式 (II-1) で表されるものが挙げられる。



(式中、 $R^a \sim R^l$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又ハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、 m は0以上の整数を示す。 R^i 又は R^j と R^k 又は R^l とは互いに環を形成してもよい。また、 $R^a \sim R^l$ はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。)

前記一般式 (II-1) で表わされる環状オレフィンにおいて、 $R^a \sim R^l$ は、前述したように、それぞれ水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示している。

ここで、炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基などの炭素数1～20のアルキル基、

フェニル基、トリル基、ベンジル基などの炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基などの炭素数1～20のアルキリデン基、ビニル基、アリル基などの炭素数2～20のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^f はアルキレン基を除く。なお、 R^c 、 R^d 、 $R^g \sim R^l$ のいずれかがアルキリデン基の場合それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、弗素、塩素、臭素、沃素などのハロゲン基、クロロメチル基、プロモメチル基、クロロエチル基などの炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。

酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などの炭素数1～20のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数1～20のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの炭素数1～20のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

前記一般式 (II-1) で示される環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチルー1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチルー1, 4, 5, 8-ジメタノ

ー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロシシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネンなどを挙げることができる。

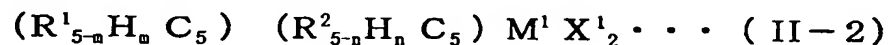
スチレン類としては特に制限はないが、スチレン、アルキルスチレン類、ジビニルベンゼンが好ましい。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼンが好ましい。

前記のスチレン類としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-

イソプロピルスチレン、*m*-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、*p*-メトキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*m*-ブロモスチレン、*o*-ブロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

これらのなかでは、エチレンがコモノマーとして好ましい。本発明においては、上記オレフィン類を一種用いてもよいし、二種以上を任意に組み合わせ用いてもよい。

本発明のマクロモノマーは、(A) 下記一般式 (II-2) で表される周期律表 4 族の遷移金属化合物及び (B) アルミノキサン (B-1) 及び該遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物 (B-2) からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種、さらには必要に応じて (C) 有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、プロピレンまたはプロピレンとエチレン、炭素数 4~20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選ばれる少なくとも一種のコモノマーを重合させることにより製造することができる。



[式中、 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 R^1 及び R^2 は炭素数 1~20 の炭化水素基を示し互いに同一でも異なってもよい。($R^1_{5-m}H_mC_5$) 及び ($R^2_{5-n}H_nC_5$) は炭化水素基置換シクロペンタジエニル基を示し互いに同一でも異なってもよい。 X^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1~20 の炭化水素基を示し同一でも異なってもよい。 m 及び n はそれぞれ独立に 0, 1 又は 2 を示し、同時に $m=n=0$ ではない。]

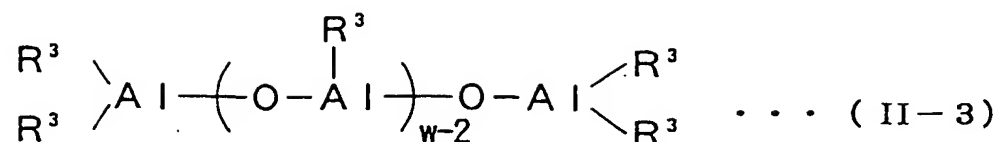
上記 (II-2) 式中、 R^1 、 R^2 又は X^1 で示される炭素数 1~20 の炭化水素基としては、特に限定はないが、例えば炭素数 1~20 のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基等を好ましく挙げる事ができる。ここで、炭素数 1~20 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、カプリル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げる事ができる。炭素数 1~20 のアリール基、アリールアルキル基としては、例えばフェニル基、ベンジル基、フェネチル基等を挙げる事ができる。炭素数 1~20 のアルキルアリール基としては、例えば *p*-トリル基、*p*-*n*-ブチルフェニル基等を挙げる事ができる。

(II-2) 式の化合物としては、例えば、 $(R^1_{5-n}H_nC_5)$ 及び $(R^2_{5-n}H_nC_5)$ が同一の例が挙げられる。具体的には、ビス (1, 2-ジメチル-3, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1, 2-ジメチル-3, 5-ジ-*n*-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-*n*-ブチル-2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1, 2-ジメチル-4-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-メチル-2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1, 2, 4-トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1, 2-ジエチル-4-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1, 2-ジメチル-4-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

また、 $(R^1_{5-n}H_nC_5)$ 及び $(R^2_{5-n}H_nC_5)$ が異なる例として具体的には、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2-ジメチル-3, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2-ジメチル-3, 5-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1-n-ブチル-2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1-メチル-2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2-ジメチル-4-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 4-トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2-ジエチル-4-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2-ジメチル-4-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (テトラメチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (テトラエチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 2-ジメチル-3, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

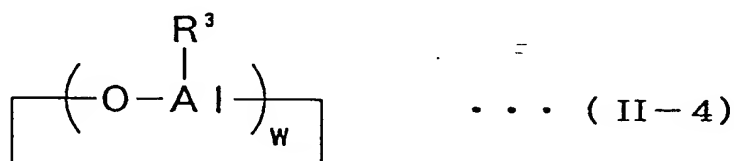
(A) 成分としては、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

上記 (B-1) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 (II-3)



(式中、 R^3 は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のアルキル基，アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常 2～50、好ましくは 2～40 の整数である。なお、各 R^3 は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (II-4)



(式中、 R^3 及び w は前記一般式 (II-2) におけるものと同じである。) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

なお、アルミノキサンとしては、炭化水素溶媒に不溶性のものであって

もよいし、炭化水素溶媒に可溶であってもよい。好ましくは、炭化水素溶媒に可溶であって、かつ $^1\text{H-NMR}$ より測定した残留有機アルミニウム化合物が 10 重量%以下の場合である。さらに好ましくは、残留有機アルミニウム化合物が 3～5 重量%以下、特に好ましくは、2～4 重量%以下である。このようなアルミノキサンを用いると、アルミノキサンが担体に担持される割合（担持率とも言う）が増加し好ましい。さらに炭化水素溶媒に可溶であるので、担持されなかったアルミノキサンをリサイクルして再使用することができるという利点もある。さらに、アルミノキサンの性状が安定しているので、使用に際して特に処理を必要としないという長所もある。また、このようなアルミノキサンを用いると重合により得られるポリオレフィンの平均粒径や粒径分布（総称してモルフォロジーとも言われる）が向上し、好ましい。残留有機アルミニウム化合物が 10 重量%を超えると担持率が低下し、重合活性が低下することがある。

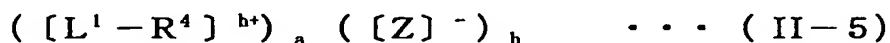
このようなアルミノキサンを得る方法としては、例えば、アルミノキサンの溶液を加温減圧により溶媒を留去し乾固させる方法（ドライアップ法とも言う）が挙げられる。ドライアップ法では、加温減圧による溶媒の留去は 80℃以下が好ましく、さらに好ましくは、60℃以下である。

また、アルミノキサンから炭化水素溶媒に不溶な成分を除去する方法としては、例えば、炭化水素溶媒に不溶な成分を自然沈降させ、その後デカンテーションにより分離する方法が挙げられる。或いは、遠心分離等の操作により分離する方法でもよい。その後、さらに回収した可溶解成分を G5 ガラス製フィルター等を用い、窒素気流下にてろ過した方が不溶な成分が充分除去されるので好ましい。このようにして得られるアルミノキサンは時間の経過とともにゲル成分が増加することがあるが、調製後 48 時間以内に使用することが好ましく、調製後直ちに使用することが特に好ましい。アルミノキサンと炭化水素溶媒の割合は、特に制限はないが、炭化水素溶媒 1 リットルに対しアルミノキサン中のアルミニウム原子が 0.5～

10モルとなるような濃度で用いることが好ましい。

なお、前記の炭化水素溶媒溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等芳香族炭化水素やペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等脂肪族炭化水素やシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等脂環式炭化水素やナフサ、ケロシン、ライトガスオイル等石油留分等が挙げられる。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(II-5)、(II-6)



(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^5 R^6 M^3$ 、 R^7 、 C 又は $R^8 M^3$ である。)

[(II-5)、(II-6)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$ (ここで、 M^4 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は[(中心金属 M^4 の原子価)+1]の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解

離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^4 は水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^5 及び R^6 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^7 は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^8 はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 h は $[L^1 - R^4]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で $1 \sim 3$ の整数、 a は 1 以上の整数、 $b = (h \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第 $1 \sim 3$ 、 $11 \sim 13$ 、 17 族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第 $7 \sim 12$ 族元素を示す。〕
で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブromo- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

R^4 の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 R^5 、 R^6 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^7 の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基な

どを挙げることができ、 R^8 の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 M^2 の具体例としては、 Li , Na , K , Ag , Cu , Br , I , I_3 などを挙げることができ、 M^3 の具体例としては、 Mn , Fe , Co , Ni , Zn などを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^5 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 M^5 の具体例としては B , Al , Si , P , As , Sb など、好ましくは B 及び Al が挙げられる。また、 G^1 , $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基、 n -エイコシル基、フェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、4- t -ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として p -フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3)^-$, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド, 過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$, トリフルオロ酢酸ア

ニオン (CF_3CO_2)⁻ ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF_6)⁻, フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3)⁻, クロロスルホン酸アニオン (ClSO_3)⁻, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン ($\text{FSO}_3/\text{SbF}_5$)⁻, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 ($\text{FSO}_3/\text{AsF}_5$)⁻, トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5$)⁻などを挙げることができる。

このような (B-2) 成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス (ペ

ンタフルオロフェニル) 硼酸メチルピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (4-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス [ビス (3, 5-ジトリフルオロメチル) フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ燐酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, 過塩素酸銀, トリフルオロ酢酸銀, トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。(B-2) 成分としては、前記の硼素化合物が好ましい。

この (B-2) 成分である、該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明におけるオレフィン重合触媒においては、(B) 成分として、(B-1) 成分のみを用いてもよいし、(B-2) 成分のみを用いてもよく、また、(B-1) 成分と (B-2) 成分とを組み合わせ用いてもよい。

本発明のマクロモノマーを製造用の触媒としては、前記の (A) 成分及

び (B) 成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (II-7)



(式中、 R^9 は炭素数 1～10 のアルキル基、Q は水素原子、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は 1～3 の整数である)

で示される化合物が用いられる。

前記一般式 (II-7) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

この重合触媒における (A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として (B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 1 : 1～1 : 10⁶、より好ましくは 1 : 10～1 : 10³ の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また (B-2) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 1 : 0.1～1 : 100、より好ましくは 1 : 0.5～1 : 10、中でも 1 : 0.8～1 : 5 の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

また、(A) 触媒成分と所望により用いられる (C) 触媒成分との使用

割合は、モル比で好ましくは1 : 1 ~ 1 : 1000、より好ましくは1 : 10 ~ 1 : 700、さらに好ましくは1 : 20 ~ 1 : 500の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

さらに、本発明においては、各触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 または Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などで代表される一般式 $\text{MgR}^{10}_x\text{X}^2_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げるができる。ここで、 R^{10} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X^2 はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{10} 及び各 X^2 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げるができる。本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$

、 $Mg(O C_2 H_5)_2$ 、 SiO_2 、 $Al_2 O_3$ などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 m^2 / g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2 / g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3 / g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3 / g$ である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(J. Am. Chem. Soc, 第60巻, 第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記担体は、通常 $100 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $130 \sim 800^\circ C$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分又は(B)成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用

いることができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:0.5~1:1000、より好ましくは1:1~1:50とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。触媒成分(B)として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。

該(B)成分〔(B-1)成分、(B-2)成分〕と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明で用いる重合触媒の平均粒径は、通常2~200 μm 、好ましくは10~150 μm 、特に好ましくは20~100 μm であり、比表面積は、通常20~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g である。平均粒径が2 μm 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200 μm を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20 m^2/g 未満であると活性が低下することがあり、1000 m^2/g を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、この重合触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~10g、特に0.1~2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有するオレフィン重合体を得ることができる。

前記(A)成分、(B)成分及び必要に応じて(C)成分及び／又は担体の接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ト

ルエン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒中で行えばよい。接触温度は -30°C から溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、接触時間は、通常30秒から10時間行えばよい。接触後、固体触媒成分は洗浄してもしなくてもよい。このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、オレフィンを予備重合させて得られた触媒であってもよい。予備重合の際に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数3~20の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示できる。これらの中では、エチレン、プロピレンあるいはエチレン-プロピレン重合の際に用いられる α -オレフィンとの組み合わせが特に好ましい。不活性炭化水素溶媒として具体的には、上述の固体触媒成分の調製の際に使用した不活性炭化水素溶媒と同様のものが使用できる。予備重合の際には、遷移金属に換算して通常 $10^{-6}\sim 2\times 10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)、好ましくは $5\times 10^{-5}\sim 10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)の量で用いられ、担体1g当たり、遷移金属としてメチルアルミノキサン(MAOともいう)のような有機アルミニウム化合物中のアルミニウムと遷移金属との原子比(A1/遷移金属)は、通常10~5000好ましくは20~1000である。必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子とMAO中のアルミニウム原子比は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5の範囲である。予備重合温度は $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、また予備重合時間は0.5

～100時間、好ましくは1～50時間程度である。本発明においては、オレフィンを予備重合させて得られた触媒であることが好ましい。

マクロモノマーを製造する際の重合条件としては、マクロモノマーの分子量を調節し、かつ直鎖状の構造とするため、モノマー濃度と反応系内で生成した直鎖状のマクロモノマー濃度との比が大きいことが必要である。これにより、直鎖状マクロモノマー生成後、モノマーとの共重合反応により分岐を形成する反応が抑えられ、効率良く直鎖状マクロモノマーを製造することができる。例えば、反応系内のモノマー濃度が高い条件すなわち、高圧もしくは低温の条件下で製造することが好ましい。この条件は分岐状マクロモノマーの生成を抑制する条件であると同時にマクロモノマーの分子量を向上させ、2量体や3量体などの本願の目的とはしないオリゴマーの生成を抑制する条件でもある。具体的には、下記の重合条件1または2が挙げられる。

重合条件1：

重合温度として20℃未満～-50℃、好ましくは-50℃～18℃、さらに好ましくは-40℃～16℃、特に好ましくは-35℃～15℃の範囲で重合する。上記重合温度範囲においては重合圧力として通常0.001～5MPa (Gauge)、好ましくは0.005～5MPa (Gauge)、さらに好ましくは0.005～4MPa (Gauge)、特に好ましくは0.01～3.5MPa (Gauge)の範囲で重合する。

重合条件2：

重合温度として40℃～100℃、好ましくは40℃～90℃、さらに好ましくは45℃～90℃、特に好ましくは45℃～80℃の範囲で重合する。上記重合温度範囲においては重合圧力として通常1.5～15MPa (Gauge)、好ましくは2～15MPa (Gauge)、さらに好ましくは2.4～15MPa (Gauge)の範囲で重合する。

重合形式としては、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法などのいずれ

であってもよい。重合に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が挙げられる。

〔2〕プロピレン系グラフト共重合体

本発明のプロピレン系グラフト共重合体は、メタロセン触媒の存在下、或いはチーグラ―・ナッタ触媒の存在下、好ましくは、メタロセン触媒の存在下、前記プロピレン系マクロモノマー〔1〕とエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーを共重合して得られる重合体である。

本発明のプロピレン系グラフト共重合体としては、末端ビニル基はあっても、無くてもよいが、好ましくは無い場合である。また、ランダム共重合体或いはブロック共重合体のいずれであってもよい。共重合体の立体規則性はアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックのいずれであってもよい。

本発明のプロピレン系グラフト共重合体は、前記プロピレン系マクロモノマーを0.01～40重量%含有することが好ましい。さらに好ましくは、0.02～40重量%、特に好ましくは、0.02～35重量%である。

プロピレン系マクロモノマーの含有率が0.01重量%未満では加工性の向上効果が小さく、40重量%を越えると熔融流動性が低下する。

本発明のプロピレン系グラフト共重合体は、下記の（1）及び／又は（2）を満たすことが好ましい。

（1）デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5デシリットル／gである

（2）GPC法により求めた重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が1.5～4.5である

前記（1）を満たさない場合、すなわち $[\eta]$ が0.3未満では機械的

強度に劣り、1.5を越えると加工性が低下することがある。前記(2)を満たさない場合、すなわち M_w/M_n が1.5未満のプロピレン系グラフト共重合体を得ることは現状の技術では到達できない。また、4.5を超えると低分子量物の生成が多かったり、べたつき成分が副生して機械的物性の低下、光学的性質(透明性)の悪化、ヒートシール性などの物性が低下することがある。

さらに好ましくは、下記の(3)及び/又は(4)を満たす。

(3) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.4デシリットル/gである

(4) GPC法により求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.5～4.0である

特に好ましくは、下記の(5)及び/又は(6)を満たす。

(5) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.6～1.3デシリットル/gである。

(6) GPC法により求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.5～3.8である

最も好ましくは、下記の(7)及び/又は(8)を満たす。

(7) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.7～1.2デシリットル/gである。

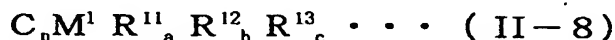
(8) GPC法により求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.5～3.0である

本発明のプロピレン系グラフト共重合体を製造する場合、メタロセン触媒としては、(A)周期律表3～10族の金属又はランタノイド系列の遷移金属化合物、(B)アルミノキサン(B-1)及び該遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物(B-2)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種を主成分とするものが挙げられる。具体的には、例えば、本出願人が開示した特開平7-2942号公報等に記

載したメタロセン触媒等が挙げられる。より具体的に示せば、

(A) 成分としては、(ア) 配位子が少なくとも一つのシクロペンタジエニル基を含有するモノシクロペンタジエニル型メタロセン触媒、(イ) 配位子が少なくとも二つのシクロペンタジエニル基を含有するビスシクロペンタジエニル型メタロセン触媒、(ウ) 配位子が少なくとも架橋した二つのシクロペンタジエニル基を含有する架橋ビスシクロペンタジエニル型メタロセン触媒、(エ) 拘束幾何型メタロセン触媒、(オ) 重架橋型メタロセン触媒等が挙げられる。

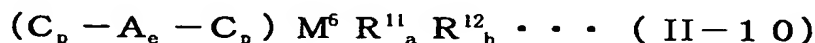
前記(ア)としては、下記一般式で表れる遷移金属化合物やその誘導体が挙げられる。



前記(イ)としては、下記一般式で表れる遷移金属化合物やその誘導体が挙げられる。



前記(ウ)としては、下記一般式で表れる遷移金属化合物やその誘導体が挙げられる。



前記一般式(II-8)～(II-10)において、 M^6 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、クロムなどの遷移金属を示し、 C_p はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリー

ルアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a, b及びcはそれぞれ独立に0～3の整数、eは0～6の整数を示す。R¹¹, R¹²及びR¹³はその2以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記C_pが置換基を有する場合には、該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましもよい。(II-8)式及び(II-10)式において、2つのC_pは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

上記式(II-8)～(II-10)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記(II-8)～(II-10)式におけるR¹¹～R¹³の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン

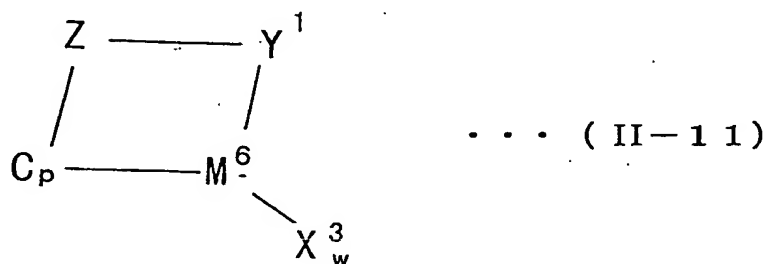
などのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのテオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；N，N-ジメチルアニリン；ピリジン；2，2'-ビピリジン；フェナントリンなどのアミン類，トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、鎖状不飽和炭化水素として、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソプレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体、環状不飽和炭化水素として、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。また、上記（II-10）式におけるAの共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋；ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1，1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋；ジメチルゲルミレン架橋；ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

上記一般式（II-8）で表される化合物の具体例としては、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム，（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリフェニルジルコニウム，（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリベンジルジルコニウム，（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウム，（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリメトキシジルコニウム，（シクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム等が挙げられる。

上記一般式（II-9）で表される化合物の具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジエチルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジメトキシジルコニウム，ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム等が挙げられる。

上記一般式 (II-10) で表される化合物の具体例としては、*rac*-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-エタンジイルービス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイルービス-1-(4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイルービス-1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

前記 (エ) としては、下記一般式 (II-11) で表れる遷移金属化合物やその誘導体が挙げられる。

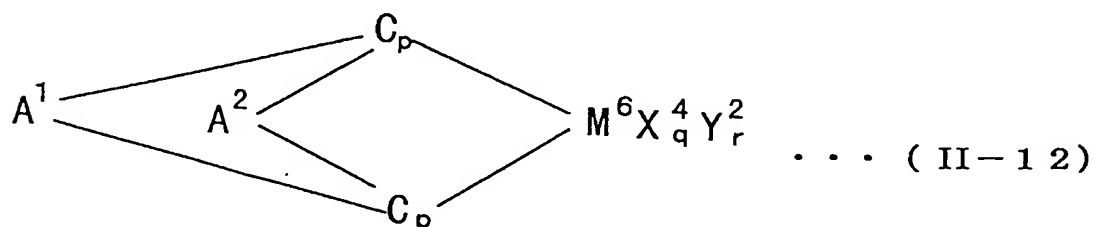


〔式中、 M^6 はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 C_p はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 X^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基を示す。 Z は SiR^{14}_2 , CR^{14}_2 , $SiR^{14}_2SiR^{14}_2$, $CR^{14}_2CR^{14}_2$, $CR^{14}_2CR^{14}_2CR^{14}_2$, $CR^{14}_2CR^{14}_2CR^{14}_2$, $CR^{14}_2SiR^{14}_2$ 又は GeR^{14}_2 を示し、 Y^1 は $-N(R^{15})-$, $-O-$, $-S-$ 又は $-P(R^{15})-$ を示す。上記 R^{14} は水素原子又は20個までの非水素原子をもつアルキル, アリール, シリル, ハ

ロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^{15} は炭素数1～10のアルキル若しくは炭素数6～10のアリール基であるか、又は1個若しくはそれ以上の R^{14} と30個までの非水素原子の結合環系を形成してもよい。 w は1又は2を示す。]

上記一般式 (II-10) で表される化合物の具体例としては、(第3級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (第3級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド等が挙げられる。

前記 (オ) としては、下記一般式 (II-12) で表れる遷移金属化合物やその誘導体が挙げられる。



{式中、 M^6 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 C_p はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、

またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、 X^4 は σ 結合性の配位子を示し、 X^4 が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なってもよく、他の X^3 、 C_p 又は Y^2 と架橋していてもよい。 Y^2 はルイス塩基を示し、 Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なってもよく、他の Y^2 、 C_p 又は X^4 と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 、 $-P(O)R^{16}-$ 、 $-BR^{16}-$ 又は $-AlR^{16}-$ を示し、 R^{16} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基又は炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 q は 1～5 の整数で $[(M^6 \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は 0～3 の整数を示す。}

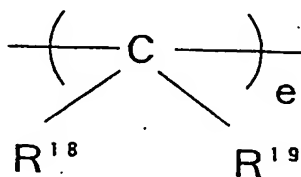
前記一般式 (II-12) で表される遷移金属化合物 (以下、二重架橋型錯体と称することがある。) において、 M^6 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 C_p は上述のようにそれぞれ、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ($-N<$)、ホスフィド基 ($-P<$)、炭化水素基 [$>CR^{17}-$ 、 $>C<$] 及び珪素含有基 [$>SiR^{17}-$ 、 $>Si<$] (但し、 R^{17} は水素または炭素数 1～20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。また、 C_p はたがいに同一でも異なってもよい。この C_p としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、 X^4 で示される σ 結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリーロキシ基、炭素数 1～20 のアミド基、炭素数 1～20

の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基又は炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。この X^4 が複数ある場合、複数の X^4 は同じでも異なっているいてもよく、他の X^4 、 C_p 又は Y^2 と架橋していてもよい。

一方、 Y^2 で示されるルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。この Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なっているいてもよく、他の Y^2 や C_p 又は X^4 と架橋していてもよい。

次に、 A^1 及び A^2 で示される架橋基のうち少なくとも一つは、炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。これらの架橋基としては、例えば一般式

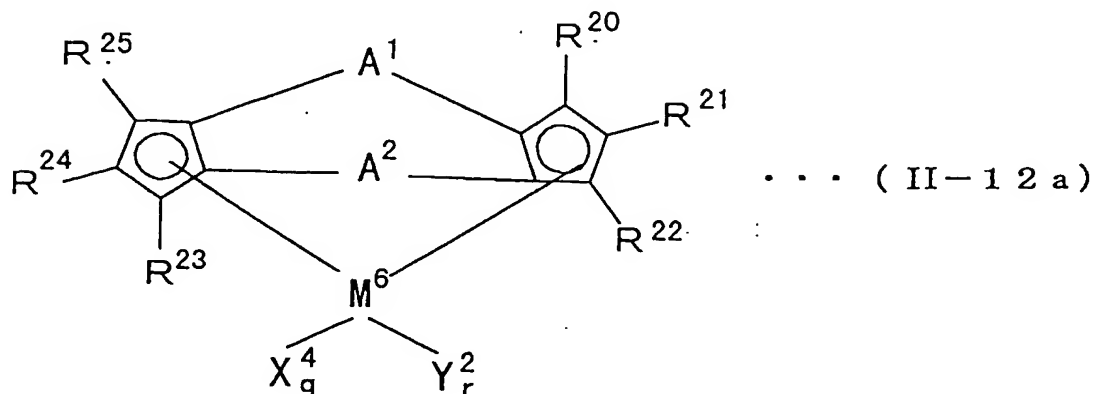


(R^{18} 及び R^{19} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいに関しても異なっているいてもよく、またたがいに関結合して環構造を形成していてもよい。 e は1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$)などを挙げることができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。この A^1 及び A^2 は、たがいに関しても異なっているいてもよい。

この一般式(II-12)で表される遷移金属化合物において、 C_p がシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は

置換インデニル基である場合、 A^1 及び A^2 の架橋基の結合は、 $(1, 1')$ $(2, 2')$ 二重架橋型であってもよく、 $(1, 2')$ $(2, 1')$ 二重架橋型であってもよい。このような一般式 (II-12) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (II-12a)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II-12a) において、 M^6 、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。 X^4 は σ 結合性の配位子を示し、 X^4 が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なっているてもよく、他の X^4 又は Y^2 と架橋していてもよい。この X^4 の具体例としては、一般式 (II-12) の X^4 の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 Y^2 はルイス塩基を示し、 Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なっているてもよく、他の Y^2 又は X^4 と架橋していてもよい。この Y^2 の具体例としては、一般式 (II-12) の Y^2 の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 $R^{20} \sim R^{25}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 R^{20}

～R²⁵はたがい同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が(1, 1') (2, 2') 二重架橋型及び(1, 2') (2, 1') 二重架橋型のいずれであってもよい。

この一般式(II-12)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'

-エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエ

ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -プロピリデン) (2, 2' -プロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -エチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエ

ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。(A) 成分としては、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

次に、(B) 成分 [(B-1) 及び (B-2) 成分] は前記マクロモノマー製造用触媒における (B) 成分 [(B-1) 及び (B-2) 成分] と同じである。

さらに本発明のグラフト共重合体の製造においては前記マクロモノマー製造用触媒と同様に (A) 成分、(B) 成分、さらに必要に応じて (C) 有機アルミニウム化合物を用いてもよいし、担体に担持して用いてもよく、或いは予備重合して用いてもよい。これらの具体的な内容については、前記と同様である。

或いはまた、本発明のプロピレン系グラフト共重合体を製造する場合、チーグラ・ナッタ触媒を用いてもよく、チーグラ・ナッタ触媒としては、具体的には第一発明のところで述べたとおりである。

本発明のグラフト共重合体を製造する際のコモノマーとしては、前記のエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類が挙げられる。また、共重合は、前記と同様の重合方法及び重合条件で行えばよい。前記のプロピレン系マクロモノマー〔1〕は単独で共重合に供してもよく二種類以上を適宜必要な割合に混ぜて供してもよい。混ぜる方法としては、溶液ブレンド、パウダーブレンドやリアクターブレンドが挙げられる。また、本発明においては、より分子量が高くなる重合条件、例えば、モノマー濃度の高い重合反応場で共重合させることが好ましい。

本発明のプロピレン系グラフト共重合体の製造例をより具体的に示せば、最初にマクロモノマー成分を製造した後に、触媒活性を失わない状態で別の重合槽に移送し、そこで共重合することによって製造する（二段階重合）こともできるし、あるいはマクロモノマー成分の重合に用いた重合槽とは別の重合槽で共重合して製造することもできる。この二段階重合（あるいはそれ以上の多段階重合）又は別途重合する場合も、前記マクロモノマー成分と同様の反応温度、反応圧力にて行うことができる。なお、二段階重合における第二段目の重合反応は、第一段目の重合反応終了後、新たに触媒を添加して行ってもよく、また添加せずに行ってもよい。この方法に従えば、第一の工程及び第二の工程がともに単独重合からなる例として、 $X-g-Y$ はXとYがグラフトしたことを示すとして、 $APP-g-APP$ 、 $IPP-g-IPP$ 、 $SPP-g-SPP$ が製造できる。さらにメタロセン触媒の組み合わせ等により主鎖又は側鎖の立体規則性が同一のものから、 $APP-g-IPP$ 、 $APP-g-SPP$ 、 $IPP-g-SPP$ などのように幹と側鎖で立体規則性の異なるものまで広範に製造することが

可能である。さらには、ポリエチレンをPEで示すとIPP-g-PE, APP-g-PE, SPP-g-PE等が挙げられる。また、プロピレン(P)とエチレン(E)の共重合体は、-co-が共重合している状態を示しているとして(P-co-E)と示すとIPP-g-(P-co-E)及びエチレン(E)をブテン、ヘキセン、オクテン等の炭素数4~20の α -オレフィンに変換したものや、スチレン誘導体、環状オレフィンに変換したもの或いはIPPをAPP, SPPに変換したものが挙げられる。共重合体からなるプロピレン系グラフト共重合体としては、具体的には以下のマトリックスで○で示したものが挙げられる。

表 II-2

		主鎖					
		P-co-E	P-co-C ₄₋₂₀	P-co-Cy	P-co-St	E-co-C ₄₋₂₀	E-co-Cy
側鎖	P-co-E	○	○	○	○	○	○
	P-co-C ₄₋₂₀		○	○	○	○	○
	P-co-Cy			○	○	○	○
	P-co-St				○	○	○

P-co-E : プロピレン-エチレン共重合体
P-co-C₄₋₂₀ : プロピレンと炭素数4~20の α -オレフィンの共重合体
P-co-Cy : プロピレン-環状オレフィン共重合体
P-co-St : プロピレン-スチレン系共重合体
E-co-C₄₋₂₀ : エチレンと炭素数4~20の α -オレフィンの共重合体
E-co-Cy : エチレン-スチレン系共重合体

なお、本発明においては、第一の工程及び第二の工程のいずれもメタロセン系触媒によって実施されるものであってもよく、また第二の工程はチーグラ-ナッタ触媒系にて実施されるものであってもよい。

[3] オレフィン系樹脂組成物

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100重量部に対し前記のプロピレン系マクロモノマー[1]又はプロピレン系グラフト共重

合体〔2〕 0.05～70重量部からなる樹脂組成物である。好ましくは、熱可塑性樹脂100重量部に対し前記のプロピレン系マクロモノマー〔1〕又はプロピレン系グラフト共重合体〔2〕 0.1～65重量部、さらに好ましくは0.2～60重量部、特に好ましくは0.3～50重量部、最も好ましくは0.35～40重量部配合したものである。0.05重量部未満では、相溶化成分としての絶対量が不足し、相溶化剤に基づく物性の付与が不十分な場合がある。70重量部を超えるとプロピレン系マクロモノマー〔1〕又はプロピレン系グラフト体〔2〕が主成分となるため、相溶化剤としての改質効果が十分に発揮されない場合がある。本発明のオレフィン系樹脂組成物としては、前記のプロピレン系マクロモノマー〔1〕又はプロピレン系グラフト共重合体〔2〕のいずれを用いてもよいが、好ましくはプロピレン系グラフト共重合体〔2〕である。

他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、縮合系高分子重合体、付加重合系高分子重合体などが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン；低密度ポリエチレン；ポリ－3－メチルブテン－1；ポリ－4－メチルペンテン－1；モノマー成分としてブテン－1；ヘキセン－1；オクテン－1；4－メチルペンテン－1；3－メチルブテン－1などを用いて得られる直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリプロピレンなどが挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、汎用ポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン（ゴム変性）などが挙げられる。縮合系高分子重合体の具体例としては、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン6、ナイロン6・6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、

ポリエーテルスルホン樹脂，ポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。付加重合系高分子重合体としては、例えば極性ビニルモノマーから得られた重合体やジエン系モノマーから得られた重合体、具体的にはポリメチルメタクリレート，ポリアクリロニトリル，アクリロニトリル−ブタジエン共重合体，アクリロニトリル−ブタジエン−スチレン共重合体、ジエン鎖を水添したジエン系重合体、さらには熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

本発明のオレフィン系樹脂組成物における熱可塑性樹脂として好ましい組合せは、ポリオレフィン同士の組合せであり、例えば、ポリプロピレンとLLDPE、LDPE、HDPE等のポリエチレンの組み合わせ、ポリプロピレンとエチレン／プロピレン共重合体、熱可塑性エラストマー、EPDM、EPR等の軟質系オレフィン重合体の組み合わせ、ポリエチレンとエチレン／プロピレン共重合体、熱可塑性エラストマー、EPDM、EPR等の軟質系オレフィン重合体の組み合わせ、ポリプロピレンとAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、ポリプロピレンとプロピレン／ α -オレフィン共重合体の組み合わせ、ポリエチレンとAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、ポリエチレンとエチレン／ α -オレフィン共重合体の組み合わせ、プロピレン／ α -オレフィン共重合体とAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、エチレン／ α -オレフィン共重合体とAPS、IPS、SPS等のポリスチレンの組み合わせ、エチレン／スチレン共重合体とポリプロピレン系樹脂の組み合わせ、エチレン／スチレン共重合体とポリエチレン系樹脂の組み合わせ、等が挙げられる。上記複合系に相溶化剤としてプロピレン系マクロモノマー〔1〕又はプロピレン系グラフト共重合体〔2〕を添加することにより、機械物性の向上が見込める。

また、本発明のオレフィン系樹脂組成物は、固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度（ $1/R_1$ ）が1.0～2.0（1/秒）

であることが好ましく、 $1.2 \sim 1.8$ (1/秒) であるとさらに好ましい。特に好ましくは、 $1.3 \sim 1.6$ (1/秒) である。さらに本発明においては、 $(1/R_1)$ と前記のプロピレン系マクロモノマー及びプロピレン系グラフト共重合体を含まない樹脂組成物の固体 ^1H -NMR 測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度 $(1/R_1)_0$ の比 $[(1/R_1)/(1/R_1)_0]$ が下記の関係を満たすと樹脂相溶性が良好であり好ましく、

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$$

さらに好ましくは、

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.02$$

特に好ましくは、

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.03$$

である。本発明における $(1/R_1)$ 及び $(1/R_1)_0$ は、下記の固体 ^1H -NMR 測定装置を用い、反転回復法 ($180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法) により求める。

装置 : ブルカー社 (製) CPX-90

測定核 : 水素核 (^1H)

測定周波数 : 90 MHz

測定温度 : 30℃

90° パルス幅 : 2.4 ~ 2.5 マイクロ秒

本発明のオレフィン系樹脂組成物の製造法としては、熔融ブレンド法や溶液ブレンド法が挙げられる。必要に応じて、酸化防止剤 (例えば、BHT 等) を添加してもよい。

以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

最初に本発明におけるマクロモノマー、グラフト共重合体及び樹脂組成物の分析・評価方法について述べる。

(1) 「マクロモノマーの分析」

① ^1H -NMRによる測定

以下に示した測定条件で末端構造を測定した。その結果を表-3に示した。

装置：日本電子（株）製 JNM-LA500

観測周波数：10000 Hz

パルス幅：2.9マイクロ秒（45°）

パルス繰返し時間：9秒

積算回数：500回

測定溶媒：1, 2, 4-トリクロルベンゼン／重ベンゼン
(9／1体積比)

測定温度：130℃

スペクトルには5.8 ppmと5.0 ppmに末端ビニル基に基づくピークが、4.7 ppmに微少な末端ビニリデン基に基づくピークが観測された。この末端不飽和基の総和に対するビニル基の割合として選択性を示した。

② GPC測定による重量平均分子量 (M_w) の測定

以下に示した測定条件で重量平均分子量 (M_w) を測定した。

装置：本体 ウォーターズ150C

検出器 RI

カラム Shodex UT-806M 2本

条件：溶媒 TCB

温度 145℃

流速 1.0 ml/min

試料濃度 0.2%

検量線 Universal Calibration

③ モノマー組成の測定

^1H -NMRスペクトルから各々のモノマーに基づくピーク強度から定法に

より算出した。

(2) 「グラフト共重合体の分析」

①マクロモノマー含有量の測定

「マクロモノマーの分析」①に示した ^1H -NMR測定条件でグラフト体を測定し、グラフト体のプロピレン/エチレン組成比とマクロモノマーのプロピレン/エチレン組成比からグラフト体中のマクロモノマー量を算出した。

②極限粘度 $[\eta]$ の測定

温度 135°C 、デカリン溶媒で測定し、ハギンスの式を用いて決定した。なお、ハギンス定数は 0.35 として算出した。

③分子量分布(M_w/M_n)の測定

「マクロモノマーの分析」②に示したGPCの測定条件に従って測定した。

④融点

示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、予め試料 10mg を窒素雰囲気下、 230°C で3分間加熱溶融した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで降温する。さらに 0°C で3分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られる溶融吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点($^\circ\text{C}$)とした。

(3) 「オレフィン系樹脂組成物の分析」

①オレフィン系樹脂組成物の極限粘度 $[\eta]$ はデカリン溶媒中、 135°C にて測定し、ハギンス定数を 0.35 として、ハギンスの式を用いて求めた。

②樹脂組成物の長時間緩和成分の緩和速度 $(1/T_1)$ 及び $(1/T_1)_0$ は、下記の固体 ^1H -NMR測定装置を用い、反転回復法($180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法)により求めた。

装置 : ブルカー社(製) CPX-90

測定核 : 水素核 (^1H)

測定周波数 : 90 MHz

測定温度 : 30℃

90° パルス幅 : 2.4 ~ 2.5 マイクロ秒

なお、DSCおよび固体 ^1H -NMR (ソリッドエコー法) で求めた結晶化度は、PPどうし、HDPEどうしで同一であった。

〔実施例 II-1〕 プロピレン/エチレン共重合マクロモノマーの製造

(1) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

300ミリリットル二口ナスフラスコに (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムトリクロリド10.0グラム (33.6mmol) とテトラヒドロフラン150ミリリットルを加える。0℃で別に調製しておいた (テトラメチルシクロペンタジエニル) リチウム4.3グラム (33.6ミリモル) のテトラヒドロフラン溶液 (50ミリリットル) を滴下する。室温まで昇温しそのまま8時間攪拌する。溶媒を留去した後残渣をジクロロメタン100ミリリットルで抽出する。抽出液を濃縮し、-20℃に冷却することにより (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを5.8グラムを得た。これの一部を採取し脱水トルエンに溶解して10 (マイクロモル/ミリリットル) の触媒溶液を調整した。

(2) 共重合マクロモノマーの製造

攪拌装置付き2リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下、脱水トルエン 1000ミリリットル、アルベマール社製メチルアルミノキサン

10ミリモル (Al原子換算)、上記(1)で合成した (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド10マイクロモル添加した。攪拌を開始し、温度を40℃

まで昇温した。これにプロピレンを10ノルマルリットル／分の供給速度で、エチレンを0.5ノルマルリットル／分の供給速度で連続的にオートクレープに導入し、反応系の全圧を0.5MPa (G a u g e) として60分間共重合を実地した。

反応終了後、脱圧しオートクレープを開放して、反応物を多量のメタノールに投入し、マクロモノマーを洗浄した。粘調なマクロモノマーを回収し、80℃で30時間減圧乾燥した。その結果、68.4グラムのプロピレン／エチレン共重合マクロモノマーを得た。前記「マクロモノマーの分析」に従い測定した結果を表II-3に示した。

〔実施例II-2〕 プロピレン／エチレン共重合マクロモノマーの製造

(1) 共重合マクロモノマーの製造

エチレンの供給速度を0.2ノルマルリットル／分とすること以外は実施例II-1(2)と同様に実施し、37グラムのプロピレン／エチレン共重合マクロモノマーを得た。

(2) 共重合マクロモノマーの分析

実施例II-1と同様に行った結果を表II-3に示した。

〔実施例II-3〕 プロピレンマクロモノマーの製造

(1) アルミノキサンの調製

アルミノキサンとしてメチルアルミノキサンを用いて行った。

メチルアルミノキサンのトルエン溶液1.0リットル(1.5モル／リットル、アルベマール社製、トリメチルアルミニウム14.5重量%含有)を減圧下(10mmHg)、60℃で溶媒を留去し乾固した。この状態で、4時間保持した後、室温まで降温し、ドライアップしたメチルアルミノキサンを得た。このドライアップメチルアルミノキサンに脱水トルエンを添加し、再溶解させ、溶媒を留去する前の容積に戻し、¹H-NMRによりメチルアルミノキサン中のトリメチルアルミニウム定量した結果3.6重量%であった。また、ケイ光X線(ICP)法により全アルミニウム量を測

定した結果 1.32 モル／リットルであった。その後、この溶液を、2 昼夜静置し、不溶成分を沈降させた。この後、上澄み液を G5 ガラス製フィルターで窒素気流下にてろ過して、上澄みの溶液を回収して、アルミノキサンとしてメチルアルミノキサン (a) を得た。ICP 法による濃度は 1.06 であった。以上の測定により、有機アルミニウムは、10.9 重量% 及び不溶成分は 17.3 重量% 除去された。

(2) オレフィン重合触媒用担体の調製

SiO₂ (富士シリシア化学 (株) 製 P-10) 27.1 グラムを 200 °C、4.0 時間、微量窒素気流下で減圧乾燥し、乾燥 SiO₂ 25.9 グラムを得た。この乾燥 SiO₂ を、予めドライアイス／メタノールからなるバスで -78 °C に冷却した脱水トルエン 400 ミリリットル中に投入し、攪拌した。攪拌しながら、この懸濁したトルエン液中に前記 (1) で得たメチルアルミノキサン (a) のトルエン溶液 145.5 ミリリットルを 2 時間をかけて全量、滴下漏斗により滴下した。

次に、4.0 時間攪拌した後、-78 °C から 20 °C まで 6.0 時間で昇温し、更にこの状態で 4.0 時間放置した。その後 20 °C から 80 °C まで 1 時間 h r で昇温し 80 °C で 4.0 時間放置しシリカとメチルアルミノキサンの反応を完了させた。この懸濁液を 80 °C でろ過し、得られた固形物を 60 °C、400 ミリリットルの脱水トルエンで 2 回、60 °C、400 ミリリットルの脱水 n-ヘプタンで 2 回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を 60 °C、4.0 時間、減圧乾燥しオレフィン重合触媒採用担体として SiO₂ 担持メチルアルミノキサン 33.69 グラムを得た。メチルアルミノキサンの担持率は SiO₂ 1 グラム当たり 30.1 % であった。

得られた SiO₂ 担持メチルアルミノキサン全量に脱水 n-ヘプタンを加え、全容量を 500 ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度 0.27 モル／リットルの懸濁液を得た。

(3) 触媒成分の調製

前記(2)で得られた SiO_2 担持メチルアルミノキサラン2.0ミリモル(7.41ミリリットル)を50ミリリットルの乾燥窒素置換容器に採取し、脱水トルエン20ミリリットルを加え、攪拌した。この懸濁液に、実施例II-1で合成した(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(マイクロモル/ミリリットル)を1.0ミリリットル(10マイクロモル)を添加し、室温で0.5時間攪拌を継続した。その後、攪拌を停止し固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が赤色であり、溶液は無色透明であることを確認した。デカンテーションにより溶液を除去した後、*n*-ヘプタン20ミリリットルを加え、 SiO_2 担持メタロセン触媒のスラリー溶液を得た。

(4) 重合体の製造

攪拌装置付き2リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下、脱水トルエン1000ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)0.5ミリモル、上記(1)で調製した担持触媒をジルコニウム換算で10マイクロモル添加した。攪拌を開始し、温度を15℃に調製した。これにプロピレンを0.8MPa(Gauge)の圧力で120分供給して重合体を製造した。

反応終了後、脱圧しオートクレーブを開放して、反応物を多量のメタノールに投入し、マクロモノマーを洗浄した。粘調なマクロモノマーを回収し、80℃で30時間減圧乾燥した。その結果、45グラムのプロピレンマクロモノマーを得た。

(5) マクロモノマーの分析

実施例II-1と同様に行った結果を表II-3に示した。

尚、表中、「実施例II-1」については、便宜上、「実施例1」と表示している。以下、すべての実施例及び比較例においても同様である。

表 II-3

	項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3
樹 脂 特 性	末端ビニル 選択性(%)	96.4	95.5	97.7
	Mw	1280	1070	2500
	加ビニル 含量 (モル%)	63	82	100
	エチレン 含量 (モル%)	37	18	0

〔実施例 II-4〕 グラフト重合体の製造

(1) 触媒成分の調製

実施例 II-3 (3) で (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 10マイクロモルを、ラセミジメチルシリルジイルービスー [2-メチルー4-フェニルインデニル] ジルコニウムジクロリド $[\text{rac-Me}_2\text{Si}-(2\text{-Me}-4\text{-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ 5マイクロモルに変えたこと以外は同様にして触媒成分を調製した。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置付き 1.6 リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下、上記実施例 II-1 (1) で製造したマクロモノマー 10 グラムをヘプタンに溶解し、窒素バブリングにより十分脱水、脱酸素したヘプタン溶液 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.5 ミリモル、上記 (1) で調製した担持触媒をジルコニウム換算で 5 マイクロモル添加した。攪拌を開始し、温度を 60℃ に調製した。これにプロピレンを 0.6 MPa (Gauge) の圧力で 120 分供給して重合体を製造した。

反応終了後、脱圧しオートクレーブを開放して、ろ過によりグラフト共重合体を回収した。これを更に、未反応のマクロモノマーを除去するために、大量のヘプタンで 4 回洗浄ろ過を繰り返した。この洗浄したグラフト

共重合体を、80℃で6時間減圧乾燥した。その結果、30グラムのグラフト共重合体を得た。前記「グラフト共重合体の分析」に従い測定した結果を表 II-4 に示した。

〔実施例 II-5〕 グラフト共重合体の製造

実施例 II-3 (4) で製造したマクロモノマー 10グラムを用い、プロピレンに変えてエチレンを0.1MPa (Gauge) とし、水素30ミリリットルを添加すること以外は実施例 II-4と同様にしてエチレン系グラフト共重合体を製造した。その結果45グラムのグラフト共重合体を得た。実施例 II-4と同様にして、「グラフト共重合体の分析」を行いその結果を表 II-4 に示した。

〔実施例 II-6〕 グラフト共重合体の製造

実施例 II-3で製造したマクロモノマーを10グラム用いること以外は、実施例 II-4と同様に実施した。その結果、グラフト共重合体40グラムを得た。実施例 II-4と同様にして、「グラフト共重合体の分析」を行いその結果を表 II-4 に示した。

表 II-4

項 目	実施例 4	実施例 5	実施例 6
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	2.68	1.66	2.55
マクロモノマー 含有量 (重量%)	0.2	0.5	0.2
Mw/Mn	2.1	2.0	1.8
融点 (°C)	146	132	146

〔実施例 II-7〕 樹脂組成物の製造

(1) 樹脂組成物の調製

酸化防止剤BHTを4000ppm添加したキシレンに、以下に示した性状を有するIPPを90重量%、APP10重量%及びそれらの総重量

に対してさらに実施例 II-4 で得たグラフト共重合体を 5.0 重量部添加して得たポリマーを加熱溶解し、大量のメタノールに再沈した後、乾燥して樹脂組成物を調製した。

I P P :

触媒としてラセミジメチルシリルジイルービスー [2-メチル-4-フェニルインデニル] ジルコニウムジクロリド $\text{rac-Me}_2\text{Si}[\text{2-Me-4-Ph-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 及びメチルアルミノキサン (MAO) を用いヘプタン溶媒系で重合したアイソタクチックポリプロピレン。極限粘度 $[\eta] = 2.76 \text{ dl/g}$ 、融点 148°C

A P P :

触媒として $\text{Cp}^*\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (いわゆる CGC 触媒と言われる) を用いトルエン溶媒系で重合したアタクチックポリプロピレン。極限粘度 $[\eta] = 3.10 \text{ dl/g}$

(2) オレフィン系樹脂組成物の分析

前記「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従い測定し得られた結果を表 II-5 に示した。

〔実施例 II-8〕樹脂組成物の製造

実施例 II-4 で得たグラフト共重合体を 1.0 重量部添加したこと以外は実施例 II-7 と同様に行った。得られた結果を表 II-5 に示した。

〔比較例 II-1〕樹脂組成物の製造

実施例 II-4 で得たグラフト共重合体を用いなかったこと以外は実施例 II-7 と同様に行った。得られた結果を表 II-5 に示した。

〔実施例 II-9〕樹脂組成物の製造

酸化防止剤 BHT を 4000 ppm 添加したキシレンに、実施例 II-7 で用いた APP を 90 重量%、出光石油化学製 HDPE (グレード名 440M) を 10 重量% 及びそれらの総重量に対してさらに実施例 II-5 で得たグラフト共重合体を 5.0 重量部添加して得たポリマーを加熱溶解し、

大量のメタノールに再沈した後、乾燥して樹脂組成物を調製した。実施例 II-7と同様に樹脂組成物を評価した。得られた結果を表 II-5に示した。

〔比較例 II-2〕樹脂組成物の製造

実施例 II-5で得たグラフト共重合体を用いなかったこと以外は実施例 II-9と同様に行った。得られた結果を表 II-5に示した。

〔実施例 II-10〕樹脂組成物の製造

実施例 II-4で得たグラフト共重合体を実施例 II-6で得たグラフト共重合体に変えたこと以外は実施例 II-7と同様に行った。得られた結果を表 II-5に示した。

〔比較例 II-3〕樹脂組成物の製造

実施例 II-4で得たグラフト共重合体を下記のようにして得たサンプル Aに変えたこと以外は実施例 II-7と同様に行った。得られた結果を表 II-5に示した。

サンプル A : 特開昭 63-23017 号公報の実施例 II-2 を再現し合成して得た重合体。

表 II-5 (1)

		実施例 7	実施例 8	比較例 1
樹脂の組成	IPP (重量%)	90	90	90
	APP (重量%)	10	10	10
	HDPE (重量%)	—	—	—
	グラフト重合体の種類 (重量部)	実施例 4 5.0	実施例 4 10	—
緩和速度(1/T ₁) (1/ 秒)		1.45	1.50	—
緩和速度(1/T ₂) (1/ 秒)		—	—	1.40
緩和速度比 [(1/T ₁)/(1/T ₂)]		1.04	1.07	—

表 II-5 (2)

		実施例 9	比較例 2	実施例 10	比較例 3
樹脂の組成	IPP (重量%)	——	——	90	90
	APP (重量%)	10	10	10	10
	HDPE (重量%)	90	90	——	——
	グラフト重合体の種類 (重量部)	実施例 5 5.0	——	実施例 6 5.0	サンプル A 5.0
緩和速度 ($1/T_1$) (1/秒)		1.60	——	1.45	1.40
緩和速度 ($1/T_2$) (1/秒)		——	1.52	——	——
緩和速度比 [($1/T_1$)/($1/T_2$)]		1.05	——	1.04	1.00

〔実施例 II-11〕 エチレン系グラフト共重合体の製造

マクロモノマーとして実施例 II-1 (1) で得たものを用いた以外は、実施例 II-5 と同様にして、エチレン系グラフト共重合体を製造した。35 グラムのエチレン系グラフト共重合体を得た。

このものの分析結果は以下のとおりである。

極限粘度 $[\eta]$: 1.50 dl/g

マクロモノマー含有量: 0.8 重量%

M_w/M_n : 2.2

融点 : 132℃

〔実施例 II-12〕 オレフィン系樹脂組成物の製造

(1) プロピレン/エチレン共重合体の製造

内容積 1.6 リットルの攪拌機付きステンレス製耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下、脱水ヘプタン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 1 ミリモル、アルベマール社製メチルアルミノキサン 0.5 ミリモルを添加し、30℃に制御した。これにプロピレンガス/エチレンガスを

3. 0/2. 4モル比で流通し、圧力を0. 5MPaGに制御した。

これに、ラセミージメチルシリルビス〔2-メチルー4-フェニルーインデニル〕ジルコニウムジクロリド〔rac-SiMe₂-(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂〕0. 1マイクロモルのトルエン溶液1. 0ミリリットルを添加して共重合を開始した。10分間重合を実施し、大量のメタノールに反応混合物を投入して、ろ過により、エチレン/プロピレン共重合体を回収した。

ポリマー収量は、16. 1グラムであり、エチレン含量が22モル%、極限粘度〔η〕が1. 1の共重合体であった。

(2) オレフィン系樹脂組成物の調製

高密度ポリエチレン（出光石油化学社製「440M」）90重量%と上記（1）で得たエチレン/プロピレン共重合体10重量%からなる100重量部に対し、実施例II-11で得たエチレン系グラフト共重合体を3重量部加え、実施例II-7（1）と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

上記オレフィン系樹脂組成物について、前述した「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従って評価を行なった。結果を表II-6に示す。

〔実施例II-13〕オレフィン系樹脂組成物の製造

(1) 低立体規則性ポリプロピレンの製造

① マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルの攪拌装置付きガラス反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、これにエタノール約2430グラム、ヨウ素16グラム及び金属マグネシウム160グラムを仕込み、かきまぜながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物を得た。

② 固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分置換した内容積 0.5 リットルのガラス製三つ口フラスコに、上記①で得られたマグネシウム化合物 16 グラム、精製ヘプタン 80 ミリリットル、四塩化ケイ素 2.4 ミリリットル及びフタル酸ジエチル 2.3 ミリリットルを加えた。系内を 90℃ に保ち、かきまぜながら四塩化チタン 7.7 ミリリットルを加えて 110℃ で 2 時間反応させたのち、固体成分を分離して 80℃ の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 12.2 ミリリットルを加え、110℃ で 2 時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分 (A) を得た。

③ 低立体規則性ポリプロピレンの製造

内容積 5 リットルのステンレス製耐圧オートクレープに、ポリプロピレンパウダー 20 グラム、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 5.0 ミリモル、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.125 ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.2 ミリモル及び上記②で得た固体触媒成分 (A) をチタン原子換算で 0.05 ミリモル含むヘプタン溶液 20 ミリリットルを加え、系内を 5 分間脱気した後、全圧が 2.8 MPa・G になるまでプロピレンを供給しながら、70℃ で 1.7 時間気相重合を行なった。

④ ポリプロピレンの性状

上記③で得られたポリプロピレンは、以下の性状を有する軟質系ポリプロピレンであった。

(i) 沸騰ヘプタン不溶分量: 62.4 重量%

(ii) 135℃、デカリン溶媒中での極限粘度 $[\eta]$:

4.27 dl/g

(iii) 構造: アイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンからなる組成物

(2) オレフィン系樹脂組成物の調製

上記(1)で得た低立体規則性ポリプロピレン100重量部及び実施例 II-6で得たグラフト共重合体5重量部を用いて、実施例 II-7(1)と同様にオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

上記オレフィン系樹脂組成物について、前述した「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従って評価を行なった。結果を表 II-6に示す。

〔実施例 II-14〕 オレフィン系樹脂組成物の製造

(1) 高ゴム含量ブロック共重合体の製造

① 予備重合触媒の製造

窒素置換した内容量1リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに、実施例 II-11(1)②で得た固体触媒成分(A)を48グラム投入した。さらに脱水処理したヘプタン400ミリリットルを加えた。40℃に加熱し、トリエチルアルミニウム2ミリモルとジシクロペンチルジメトキシシラン6.3ミリリットルを加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、脱水ヘプタンを用いて固体成分を十分洗浄し、固体触媒(B)を得た。

② 高ゴム含量ブロックポリプロピレンの製造

窒素ガスで十分置換、乾燥させ、次いでプロピレンガスで置換した内容量5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを70℃に保ち、プロピレンガスで0.05MPaGまで昇圧した。この状態で水素ガスを0.9MPaG張り込み、さらにプロピレンガスで2.8MPaGまで徐々に昇圧した。次いで、窒素ガスで置換した内容量60ミリリットルの触媒投入管にヘプタン20ミリリットル、トリエチルアルミニウム4ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン1ミリモル、固体触媒(B)0.02ミリモルをそれぞれ採取後、オートクレーブに投入して、60分間ポリプロピレンのホモポリマーを重合した。

その後、オートクレーブを大気圧まで脱圧し、窒素雰囲気下にて、極限

粘度 $[\eta]$ 測定用サンプルを採取した。

一旦真空脱気したのち、エチレン／プロピレンガスを1：1のモル比で1.5MPaGまで昇圧し、70℃で65分間、重合圧力と流量比を一定に保ちながら共重合を実施した。その後、脱圧し、常温まで冷却してポリマーパウダーを回収した。

このものの共重合部、即ち、2段目の重合で生成したポリマー量は、42.6重量%であった。

また、ホモ部の極限粘度 $[\eta]$ は、1.0dl/gであり、共重合部は、4.8dl/gであった。

(2) オレフィン系樹脂組成物の調製

上記(1)で得た高ゴム含量ブロックポリプロピレン100重量部及び実施例II-4で得たグラフト共重合体5重量部を用いて、実施例II-7

(1)と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

上記オレフィン系樹脂組成物について、前述した「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従って評価をおこなった。結果を表II-6に示す。

〔比較例II-4〕オレフィン系樹脂組成物の製造

高密度ポリエチレン（出光石油化学社製「440M」）90重量%と実施例II-12(1)で得たエチレン／プロピレン共重合体10重量%を用い、実施例II-7(1)と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。

(3) オレフィン系樹脂組成物の評価

上記オレフィン系樹脂組成物について、前述した「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従って、緩和速度 $(1/T_1)$ 及び $(1/T_2)$ を求めた。結果を表II-6に示す。

〔比較例II-5〕オレフィン系樹脂組成物の製造

実施例II-13(1)で得た低立体規則性ポリプロピレン100重量部

を用いて、実施例 II-7 (1) と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。

このオレフィン系樹脂組成物の緩和速度 ($1/T_1$) 及び ($1/T_2$) については、前述した「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従って求めた。結果を表 II-6 に示す。

〔比較例 II-6〕 オレフィン系樹脂組成物の製造

実施例 II-14 (1) で得た高ゴム含量ブロックポリプロピレン100重量部を用いて、実施例 II-7 (1) と同様にしてオレフィン系樹脂組成物を調製した。このオレフィン系樹脂組成物の緩和速度 ($1/T_1$) 及び ($1/T_2$) については、前述した「オレフィン系樹脂組成物の分析」に従って求めた。結果を表 II-6 に示す。

表 II-6 (1)

		実施例12	実施例13	実施例14
樹脂の組成	A (重量%)	90	—	—
	B (重量%)	10	—	—
	C (重量%)	—	100	—
	D (重量%)	—	—	100
	ゴム重合体の種類 (重量部)	実施例11 3.0	実施例6 5.0	実施例4 5.0
緩和速度 ($1/T_1$) (1/秒)		1.52	1.47	1.57
緩和速度 ($1/T_2$) (1/秒)		—	—	—
緩和速度比 [($1/T_1$)/($1/T_2$)]		1.05	1.05	1.06

表 II-6 (2)

		比較例 4	比較例 5	比較例 6
樹脂の組成	A (重量%)	90	—	—
	B (重量%)	10	—	—
	C (重量%)	—	100	—
	D (重量%)	—	—	100
	グラフト重合体の種類 (重量部)	—	—	—
緩和速度(1/T ₁) (1/ 秒)		—	—	—
緩和速度(1/T ₂) (1/ 秒)		1.45	1.40	1.48
緩和速度比 [(1/T ₁)/(1/T ₂)]		—	—	—

A : HDPE

B : エチレン/プロピレン共重合体

C : 低規則性ポリプロピレン

D : 高ゴム含有量ブロックポリプロピレン

産業上の利用分野

本発明のオレフィン系分岐状マクロモノマー、プロピレン系マクロモノマー、オレフィン系グラフト共重合体及びオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂間の相溶化効果が優れているので複合材料分野におけるポリオレフィン樹脂の用途拡大に寄与することが期待できる。また、高度な成形加工特性が要求される分野（押出し発泡、大型ブロー、シート、シート二次加工分野、熱成形等）にも好適に使用できる。

請 求 の 範 囲

1. 下記 (a) 及び (b) を満たすオレフィン系分岐状マクロモノマー。

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法より求めた重量平均分子量 (Mw) が 400～200000 である。

(b) マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル % 以上である。

2. 下記 (ア), (イ) 及び (ウ) のいずれかを満たす請求項 1 記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

(ア) マクロモノマーの溶液粘度の温度依存性 (E_2) と、当該マクロモノマーと同一モノマー種、同一化学組成及び同一極限粘度を有する直鎖状重合体の溶液粘度の温度依存性 (E_1) との比 (E_2/E_1) が下記の間係を満たす。

$$1.01 \leq E_2/E_1 \leq 2.5$$

(イ) GPC 法から求めた数平均分子量 (GPC-Mn) と ^{13}C -NMR 測定から求めた数平均分子量 (NMR-Mn) の比が下記の間係を満たす。

$$(\text{GPC-Mn}) / (\text{NMR-Mn}) > 1$$

(ウ) マクロモノマーを構成する単量体が有する α 位及び/又は β 位の置換基以外の分岐を有し、その分岐がマクロモノマー分子当たり 0.01 個～40 個である。

3. マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンまたはプロピレンと、エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなり、かつプロピレン含有量が 0.1～100 モル % である請求項 1 または 2 記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

4. マクロモノマーを構成する単量体がエチレンまたはエチレンと、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択さ

れる一種以上とからなり、かつエチレン含有量が50～99.9モル%である請求項1または2記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

5. マクロモノマーを構成する単量体がエチレンまたはプロピレンである請求項1または2記載のオレフィン系分岐状マクロモノマー。

6. メタロセン触媒の存在下、請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン系分岐状マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上のコモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

7. チーグラ-ナッタ触媒の存在下、請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン系分岐状マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上のコモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

8. 下記(1)及び/又は(2)を満たす請求項6又は7記載のオレフィン系グラフト共重合体。

(1) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5デシリットル/グラムである。

(2) 請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン系分岐状マクロモノマーを0.01～70重量%含有する。

9. 熱可塑性樹脂100重量部及び請求項6～8のいずれかに記載のオレフィン系グラフト共重合体0.05～70重量部からなるオレフィン系樹脂組成物。

10. 固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度($1/R_1$)が1.0～2.0(1/秒)である請求項9記載のオレフィン系樹脂組成物。

11. 請求項10における緩和速度($1/R_1$)と請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン系分岐状マクロモノマーを含まない樹脂組成物の固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度($1/R_1$)との

比 $[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$ が下記の関係を満たす請求項 9 または 10 に記載のオレフィン系樹脂組成物。

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$$

12. 下記 (a)、(b) 及び (c) を満たすプロピレン系マクロモノマー。

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法より求めた重量平均分子量 (Mw) が 800～500000 である。

(b) マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル % 以上である。

(c) プロピレン含有量が 50～100 モル % である。

13. マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンまたはプロピレンと、エチレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上とからなる請求項 12 に記載のプロピレン系マクロモノマー。

14. マクロモノマーを構成する単量体がプロピレンとエチレンである請求項 12 または 13 に記載のプロピレン系マクロモノマー。

15. メタロセン触媒の存在下、請求項 12～14 のいずれかに記載のプロピレン系マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上のモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

16. チーグラ-ナッタ触媒の存在下、請求項 12～14 のいずれかに記載のプロピレン系マクロモノマーとエチレン、プロピレン、炭素数 4～20 の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類から選択される一種以上のモノマーを共重合して得られるオレフィン系グラフト共重合体。

17. 請求項 12～14 のいずれかに記載のプロピレン系マクロモノマーを 0.01～40 重量 % 含有する請求項 15 又は 16 に記載のオレフィン系グラフト共重合体。

18. 下記(1)及び／又は(2)を満たす請求項15～17のいずれかに記載のプロピレン系グラフト共重合体。

(1) デカリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5デシリットル／gである。

(2) GPC法により求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.5～4.5である。

19. 熱可塑性樹脂100重量部及び請求項15～18のいずれかに記載のプロピレン系グラフト共重合体0.05～70重量部からなるオレフィン系樹脂組成物。

20. 固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度($1/R_1$)が1.0～2.0(1/秒)である請求項19記載のオレフィン系樹脂組成物。

21. 請求項20における緩和速度($1/R_1$)と請求項15～18のいずれかに記載のプロピレン系グラフト共重合体を含まない樹脂組成物の固体 ^1H -NMR測定により求めた長時間緩和成分の緩和速度($1/R_1$)₀の比 $[(1/R_1)/(1/R_1)_0]$ が下記の間係を満たす請求項19または20に記載のオレフィン系樹脂組成物。

$$[(1/R_1)/(1/R_1)_0] \geq 1.01$$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F 10/00, C08F 290/04, C08L 101/00, // (C08L 101/00, C08L 55:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F 10/00-10/14, C08F 110/00-110/14, C08F 210/00-210/18, C08F 290/00-290/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 727446, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 21 August, 1996 (21.08.96), entire specification & WO, 95/11931, A1 & US, 5955557, A	1-11
PX	JP, 2000-38418, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims (Family: none)	1,4-21
PX	JP, 11-349634, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; Par. No. 0001 (Family: none)	1,4-21
X	JP, 5-320260, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), Claims; Par. No. 0001 (Family: none)	1,4-21
A	JP, 1-207248, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 August, 1989 (21.08.89), Claims; page 2, upper left column, lines 4 to 13 (Family: none)	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2000 (04.10.00)Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application N .

PCT/JP00/04811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-43619, A (Showa Denko K.K.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims (Family: none)	1-11
A	EP, 676421, A1 (BP Chemicals Limited), 11 October, 1995 (11.10.95), Claims & JP, 8-48711, A & CA, 2146205, A	1-11
A	WO, 94/07930, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 14 April, 1994 (14.04.94), Claims & AU, 9349289, A & EP, 662980, A1 & JP, 8-502303, A	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 10/00, C08F 290/04, C08L 101/00, // (C08L 101/00, C08L 55/00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 10/00-10/14, C08F 110/00-110/14, C08F 210/00-210/18, C08F 290/00-290/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 727446, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 21. 8月. 1996 (21. 08. 96), 明細書全体 &WO, 95/11931, A1&US, 5955557, A	1-11
PX	JP, 2000-38418, A (出光石油化学株式会社) 8. 2月. 2000 (08. 02. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 10. 00

国際調査報告の発送日

17.1000

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 11-349634, A (三菱化学株式会社) 21. 12月. 1999 (21. 12. 99), 特許請求の範囲, 0001段落 (ファミリーなし)	1, 4-21
X	J P, 5-320260, A (出光興産株式会社) 3. 12月. 1993 (03. 12. 93), 特許請求の範囲, 0001段落 (ファミリーなし)	1, 4-21
A	J P, 1-207248, A (出光興産株式会社) 21. 8月. 1989 (21. 08. 89), 特許請求の範囲, 2頁左上欄4-13行 (ファミリーなし)	1-21
A	J P, 5-43619, A (昭和電工株式会社) 23. 2月. 1993 (23. 02. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	E P, 676421, A1 (BP Chemicals Limited) 11. 10月. 1995 (11. 10. 95), 特許請求の範囲 & J P, 8-48711, A&CA, 2146205, A	1-11
A	W O, 94/07930, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 14. 4月. 1994 (14. 04. 94), 特許請求の範囲 & A U, 9349289, A&E P, 662980, A1 & J P, 8-502303, A	1-21

6.T

特 許 協 力 条 約

REC'D 20 JUL 2001

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 CN00059	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04811	国際出願日 (日.月.年) 18.07.00	優先日 (日.月.年) 26.07.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ , C08F 10/00, C08F 290/04, C08L 101/00// (C08L 101/00, C08L 55:00)		
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 6 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☒ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☒ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 26.01.01	国際予備審査報告を作成した日 03.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小出 直也	4 J 9640
電話番号 03-3581-1101		内線 3493

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

IV. 発明の単一性の欠如

1. 請求の範囲の減縮又は追加手数料の納付の求めに対して、出願人は、

- ☐ 請求の範囲を減縮した。
- ☐ 追加手数料を納付した。
- ☐ 追加手数料の納付と共に異議を申立てた。
- ☐ 請求の範囲の減縮も、追加手数料の納付もしなかった。

2. ☒ 国際予備審査機関は、次の理由により発明の単一性の要件を満たしていないと判断したが、PCT規則68.1の規定に従い、請求の範囲の減縮及び追加手数料の納付を出願人に求めないこととした。

3. 国際予備審査機関は、PCT規則13.1、13.2及び13.3に規定する発明の単一性を次のように判断する。

- ☐ 満足する。
- ☒ 以下の理由により満足しない。

請求の範囲に記載された発明の数は、以下の2つである。

- ①請求の範囲1～11
オレフィン系分岐状マクロモノマーに関する発明である。
- ②請求の範囲12～21
(直鎖状の)プロピレン系マクロモノマーに関する発明である。

請求の範囲1及び12に係る発明の共通点は、マクロモノマー中の全不飽和基に占めるビニル基の割合が70モル%以上であるオレフィン系マクロモノマーという点であるが、この特徴を有するマクロモノマーは後で指摘する文献D1に記載されていることから、この共通点は新規な特徴ではない。

したがって、この点はPCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴に該当せず、①、②の間に共通の特別な技術的特徴を含む技術的な関係は存在しない。

4. したがって、この国際予備審査報告書を作成するに際して、国際出願の次の部分を、国際予備審査の対象にした。

- ☒ すべての部分
- ☐ 請求の範囲 _____ に関する部分

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	7, 9-11, 16, 19-21	有
	請求の範囲	1-6, 8, 12-15, 17, 18	無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-21	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-21	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

この国際予備審査報告は、以下の文献D1, D2に基づいて作成した。

D1: EP 727446 A1 (&WO 95/11931 A1)

D2: JP 5-320260 A

(請求の範囲1-6, 8について)

請求の範囲1-6, 8はD1により新規性を有さない。

D1には、エチレンと、 α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類の中から選ばれた一種とからなる分岐状マクロモノマーであって、全不飽和基に占めるビニル基の割合が70モル%以上であり、重量平均分子量が100~20,000のものが記載されている。また、このマクロモノマーを他のオレフィンとメタロセン触媒の存在下共重合することも記載されている(請求の範囲、実施例)。

D1に記載のマクロモノマー及び共重合体は、本出願と同様の方法により製造されているので、請求の範囲2, 8で定義される物性を有するものと認められる。

(請求の範囲7, 9-11について)

請求の範囲7, 9-11はD1により進歩性を有さない。

マクロモノマーと他のオレフィンとを共重合するにあたり、メタロセン触媒に代えて公知の炭素-炭素不飽和モノマー重合触媒であるチーグラ触媒を用いることは当業者に容易である。

また、成形加工性に優れるD1記載のマクロモノマー共重合体を、他の熱可塑性樹脂と混合して組成物とし、その性質を改良することは当業者に容易である。

(請求の範囲12-15, 17, 18について)

請求の範囲12-15, 17, 18はD2により新規性を有さない。

D2には、末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体であって、数平均分子量500以上、エチレン:プロピレン比が0.5:1~5:1、末端のビニル基とビニリデン基との組成割合が6:1以上であるものが記載されている(特許請求の範囲、実施例)。

また、得られた末端ビニルエチレン-プロピレン共重合体を、メタロセン触媒の存在下、他のオレフィンと共重合させることも記載されている。

D2に記載のマクロモノマー及び共重合体は、本出願と同様の方法により製造されているので、請求の範囲18で定義される物性を有するものと認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP 2000-38418 A [EX]	08. 02. 00	24. 07. 98	
JP 11-349634 A [EX]	21. 12. 99	05. 06. 98	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

(請求の範囲 16, 19-21 について)

請求の範囲 16, 19-21 は D2 により進歩性を有さない。

マクロモノマーと他のオレフィンとを共重合するにあたり、メタロセン触媒に代えて公知の炭素-炭素不飽和モノマー重合触媒であるチーグラ触媒を用いることは当業者に容易である。

また、D2 には、マクロモノマー共重合体がポリ(α -オレフィン)組成物の相溶化剤として有用である旨記載されている(0005 段落)から、この共重合体をポリ(α -オレフィン)との組成物にすることは当業者に自明であるし、その際の配合割合は当業者が適宜定めることである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

47
Translation

Applicant's or agent's file reference CN00059	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04811	International filing date (day/month/year) 18 July 2000 (18.07.00)	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 10/00, 290/04, C08L 101/00 // (C08L 101/00, C08L 55:00)		
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☒ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 January 2001 (26.01.01)	Date of completion of this report 03 July 2001 (03.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04811

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04811

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☒ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See supplemental sheet for continuation of Box IV. 3.

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV. 3.

Two groups of inventions are presented in the claims, as follows.

(1) Claims 1-11

Inventions relating to branched-chain olefin macromonomers.

(2) Claims 12-21

Inventions relating to (straight-chain) propylene macromonomers.

The feature common to the inventions described in Claims 1 and 12 is that they are olefin macromonomers in which the vinyl groups account for at least 70 mol% of the unsaturated groups in the macromonomer; however, this is not a novel feature, because macromonomers having this feature are disclosed in Document D1 cited in Section V.

Therefore, the aforementioned common feature is not a special technical feature as defined in PCT Rule 13.2.2, and there is no technical relationship between (1) and (2) involving a common special technical feature.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

/JP 00/04811

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	7, 9-11, 16, 19-21	YES
	Claims	1-6, 8, 12-15, 17, 18	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-21	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This international preliminary examination report has been prepared with reference to documents D1 and D2 below.

D1: EP, 727446, A1 & WO, 95/11931. A1

D2: JP, 5-320260, A

Claims 1-6 and 8

Claims 1-6 and 8 are not novel over D1.

D1 discloses branched-chain macromonomers with a weight-average molecular weight of 100-20,000, comprising ethylene and a selected α -olefin, cyclic olefin or styrene derivative, with vinyl groups accounting for at least 70 mol% of total unsaturated groups (claims and examples).

The macromonomers and copolymers disclosed in D1 can be produced by the same method as in the present application, and can be assumed to have the properties defined in Claims 2 and 8.

Claims 7 and 9-11

Claims 7 and 9-11 do not involve an inventive step in the light of Document D1.

A person skilled in the art could easily use a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ziegler catalyst as a known catalyst for carbon-carbon polymerization of unsaturated monomers instead of a metallocene catalyst.

A person skilled in the art could also easily mix a macromonomer/copolymer with outstanding moulding properties as disclosed in D1 with another thermoplastic resin to form a composition thereby improving the qualities thereof.

Claims 12-15, 17 and 18

Claims 12-15, 17 and 18 are not novel over D2.

D2 discloses a terminal vinyl ethylene/propylene copolymer with a number-average molecular weight of 500 or greater, an ethylene : propylene ratio of 0.5:1 to 5:1, and a compositional ratio of terminal vinyl groups and vinylidene groups of 6:1 or greater (claims and examples).

It also discloses copolymerization of the resulting terminal vinyl ethylene/propylene copolymer with another olefin in the presence of a metallocene catalyst.

The macromonomer and copolymer disclosed in D2 can be made by the same method as in the present application, and therefore can be assumed to have the properties defined in Claim 18.

Claims 16 and 19-21

Claims 16 and 19-21 do not involve an inventive step in the light of D2.

A person skilled in the art could easily use a Ziegler catalyst as a known catalyst for carbon-carbon polymerization of unsaturated monomers instead of a metallocene catalyst.

D2 also mentions that the macromonomer/copolymer is compatible with poly(α -olefin) compositions (paragraph [0005]); therefore, compounding this copolymer with a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

poly(α -olefin) is obvious to a person skilled in the art, and the proportions in the compound are such as could be selected by a person skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04811

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP 2000-38418 A [EX]	08 February 2000 (08.02.2000)	24 July 1998 (24.07.1998)	
JP 11-349634 A [EX]	21 December 1999 (21.12.1999)	05 June 1998 (05.06.1998)	

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

THIS PAGE BLANK (USPTO)